Über die katalytische Wirkung der Kohle in galvanischen Primärelementen

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN
FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VON
MAX SCHENK
AUS BASEL

BASEL 1927

Typparsatz und Offsetdruck der Polygraphischen Gesellschaft Laupen bei Bern
1928

Über die katalytische Wirkung der Kohle in galvanischen Primärelementen

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN
FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VON
MAX SCHENK
AUS BASEL

BASEL 1927

Typparsatz und Offsetdruck der Polygraphischen Gesellschaft Laupen bei Bern
1928

Genehmigt von der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Prof. Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 6. Dezember 1927.

Fr. Fichter, Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0057

Über die katalytische Wirkung der Kohle in galvanischen Primär-Elementen.

EINLEITUNG.

Jedes *galvanische Element* lässt sich theoretisch als Anordnung darstellen, in welcher die *chemische Energie* der Reaktion eines Reduktionsmittels mit einem Oxydationsmittel in *elektrische umgewandelt* wird.

In den *Metallen,* wie sie sich zur elektromotorischen Stromerzeugung eignen, z. B. Zink oder Blei, stehen uns nahezu *ideale Reduktionsmittel* zur Verfügung, welche zumeist direkt als solche ohne Anwendung irgendwelcher Katalysatoren oder Ableitungselektroden stromerzeugend wirken.

Bedeutend schwieriger gestaltet sich die Frage, günstige *Oxydationsmittel,* die sich ohne weitere Hilfsanordnung elektromotorisch betätigen können, zu finden, da dieselben grösstenteils — und das ist ihr Hauptnachteil — *sehr schlechte oder gar Nichtleiter sind.* Um diese Aufgabe trotzdem zu erfüllen, muss man meistens diese Oxydationsmittel *mit Leitern erster Klasse kombinieren* und es ist oft erforderlich, um deren Wirksamkeit zu erhöhen, gewisse *Katalysatoren* beizuziehen, wobei dahingestellt sein mag, ob es sich bei denselben um chemische Zwischenreaktionen, Oberflächenwirkungen oder andere Vorgänge handelt.

Die bestehenden Schwierigkeiten bei der Zusammenstellung wirksamer Primärelemente liegen auf der Seite der Anode.

Ein kurzer historischer Überblick soll uns erstens die Entwicklung dieser Erkenntnis zeigen und zweitens darauf hinweisen, wo und wie nach dem heutigen Stande der Frage eine aussichtsreiche Forschung einzusetzen hat.

Im Jahre 1801 machten Davy und van Marum* gleichzeitig die Beobachtung, dass die Klemmenspannung einer Voltaschen Säule sich länger auf der Höhe der elektromotorischen Kraft der Kette hielt, wenn sie sich in einer reinen Sauerstoffatmosphäre

---

* *W. Bein,* Elemente und Akkumulatoren (1908, Verl. Barth. Leipzig).

befand. Die Depolarisation war von einem sichtbaren Sauerstoffverbrauch begleitet. Weitere Versuche zeigten, dass auch in Luft selbst das gleiche Phänomen auftrat, wenn man nur dafür sorgte, dass die Luftzufuhr genügend war. Man setzte die positive Elektrode in Verbindung mit Substanzen, die entweder infolge ihrer Oberflächenbeschaffenheit Sauerstoff reichlich adsorbieren oder auf Grund chemischer Vorgänge denselben binden konnten. Unter solchen Stoffen erwies sich am wirksamsten fein verteiltes Platin in Form von Platinmohr, das meist auf kompaktem Platin, auf Silber, Blei oder Antimonmetall oder schliesslich auch auf poröser Kohle niedergeschlagen wurde. Später bemerkte man aber interessanterweise, dass bei Verwendung von Kohle die Platinierung vollständig unnötig wurde, wenn nur die angewandte Kohle genügend porös und fein verteilt war. Man nahm zuerst gewöhnliche Holzkohle und nachher zum Teil eine poröse Kohle, wie sie durch Karbonisieren von Wollensammet oder ähnlich dichten Stoffen herstellen lässt. Dadurch ersparte man sich das teure Platin, ohne dass die automatische Sauerstoffzufuhr, gleichsam die Atmung des Elementes, darunter zu leiden hatte.

Nach der Entdeckung des Leclanché-Elementes (Leclanché 1867), das den Sauerstoff in chemisch gebundener Form enthielt und bedeutend grössere Depolarisationsgeschwindigkeiten respektive maximale Stromdichten ergab, geriet das Element mit Luftdepolarisation (bei gewöhnlicher Temperatur) bald in Vergessenheit.

Erst im Jahre 1894 hat Smale (Ph. Ch. *14* 588 [1894]) die Versuche über die Wirkung des Sauerstoffes an Kohle wieder aufgenommen. Er fand das Potential einer mit O_2-Atmosphäre in Berührung stehenden Kohle in 2-n-H_2SO_4 zu $e_h = +0{,}674$. F. Foerster (Z. f. El. Chem. *29* 74 [1923]) bestätigte dieses Resultat und erreichte mit Graphitelektroden ähnliche Potentiale wie mit Holzkohle, jedoch werden über die Geschwindigkeit, mit der sich der Sauerstoff an den verschiedenen Kohlearten elektromotorisch betätigt, keine Angaben gemacht. In Analogie mit der Tatsache, dass die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes an Platinelektroden durch ein intermediäres Primäroxyd zustande kommt (Foerster, Ph. Ch. *69*, [1909] 244), werden für die Wirksamkeit der Kohle ebenso Primäroxyde als Zwischenverbindungen angenommen, was mit den Befunden Habers (Z. a. Ch. *51*, 336, [1906]) übereinstimmen soll, indem in Schwefelsäure ano-

disch polarisierte Graphit- und Platinelektroden nach Abspühlen mit Wasser mit Kaliumjodid Jodabscheidung ergaben.

Im letzten Jahrzehnt ist die Frage der praktischen Ausführung des Gaselements wieder aktuell geworden. Ich erwähne an dieser Stelle das Element von H. Douglas Nyberg* (Schweden). Es besteht aus der Kombination Zn/Hg/NaOH aq. 10%ig / poröse Kohle, deren EK 1,10—1,18 Volt beträgt. Das Element ergibt sehr gute Leistungen. Der positive Pol ist eine besonders präparierte, hochporöse Kohle, welche durch dünne Fett- oder Ölbeläge flüssigkeitsundurchlässig gemacht ist, um das Eindringen des Elektrolyten zu verhüten und der Aussenluft leichter Zutritt zu gestatten.

Das Eigenartige dieser Elemente mit Luftdepolarisation ist, dass diese Depolarisation nur an Kohle gut vor sich geht, während sie bei Verwendung von Graphitelektroden schlechtere Resultate zeigt. Dies gilt nicht nur für gasförmige Depolarisatoren, sondern auch für flüssige und sogar feste Substanzen, die den aktiven Sauerstoff chemisch gebunden enthalten.

Es ist bekannt, dass die Depolarisations- respektive Reaktionsgeschwindigkeit stark saurer Depolarisatoren bei Verwendung von Kohle als Ableitungselektrode bedeutend grösser ist als mit einer Graphitableitung. Die folgende Kurve soll demonstrieren, in welchem Verhältnis die maximalen Stromdichten für Graphit und Kohle als Ableitungselektroden zueinander stehen, und zwar für die Kette:

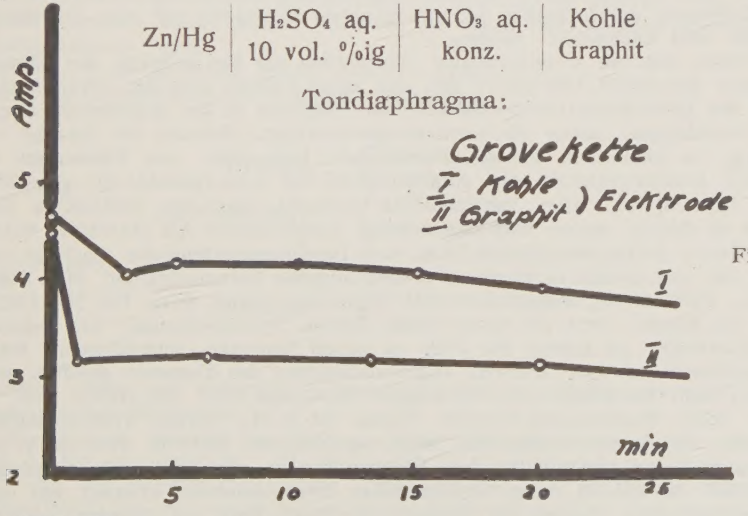


Fig. 1.

* Z. f. El chem. *30*, 549—52 (1924).

Die Differenzen der Stromdichten sind bedeutend, indem Graphit immerhin eine zirka 20mal grössere Leitfähigkeit aufweist als Kohle. Ähnliche Effekte ergeben sich mit Chromsäure, Chlorsäure und Chlor in Salzsäure.

Das Verhältnis liegt also gerade umgekehrt. Wenn die Depolarisation an und für sich allein von dem Oxydationsmittel abhängig wäre und dieses selbst mit unveränderlicher, maximalen Geschwindigkeit zerfallen würde, müsste logischerweise der Graphit als besserer Stromleiter auch die bessere Stromausbeute ergeben. Da dies jedoch nicht der Fall ist, sondern gerade das Gegenteil zutrifft, muss man unbedingt annehmen, dass die Kohle neben ihrer Eigenschaft als Leiter noch eine andere in sich birgt, die sie zur Verwendung als Stromableiter für Oxydelektroden besonders geeignet macht.

Es ist nun wenig bekannt, inwiefern die Differenzen für Kohle und Graphit bei festen Depolarisatoren mit chemisch gebundenem Sauerstoff auch gelten. Es rechtfertigt sich, dieses Problem einem näheren Studium zu unterziehen und es soll daher die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, für Mangan- und Bleisuperoxyd und für Kupfer(2)oxyd diese verschiedenen Wirkungen zu untersuchen.

Untereinleitung.

Aus Gründen grösserer Übersicht und Klarheit, sollen die technischen Fragen und Ausführungen von der Entwicklung des Problems getrennt und als Ergänzung der Gedanken der theoretischen Einleitung erst hier zusammengestellt und nachgeholt werden.

Wenn man die Patentliteratur hinsichtlich der Entwicklung der Primärelemente durchsieht, fällt sofort auf, wie wenig Patente über die Vervollkommnung der Lösungselektroden existieren im Vergleich zu der ungeheuren Anzahl von Vorschlägen, welche die Anodenfrage berühren. Nehmen wir dieselbe vorhinweg, so bleibt als einzige Schwierigkeit beim Bau von Elementen die relative Unbeständigkeit und Angreifbarkeit der Lösungselektrode gegenüber dem Elektrolyten. Man hat mehrfach versucht, besonders beständige Batterien zu bauen, indem man Neuerungen konstruktiver Art einführte, welche zum Zweck hatten, den Elektrolyten vor Ingebrauchnahme der Batterie vom Zink rein mechanisch zu trennen. (Siehe folgende Patentschriften: Max Zeiler, Berlin, Füllbatterie, insbesondere für Kleinbeleuchtung, Schw. Pat. Nr. 108353 vom 21. Januar 1924; Dr. Artur Aron, Berlin, Trockenelement, bei welchem der Elektrolyt im Innern der Zelle in einem besonders verschlossenen Raum untergebracht ist, der erst bei Ingebrauchnahme des Elements geöffnet wird, Schw. Patent Nr. 92259 vom 25. August 1920 und DRP Nr. 417809 vom 19. April 1923; Mannesmann-Motoren Werke M. B. H., Berlin, Trockenelement, bei dem ein Sonderbehälter aus leicht zerstörbarem Material oder leicht zerstörbarem Wandungsteil für den Elektrolyten im Innern der Zelle gelagert ist, DRP Nr. 415233 vom 18. September 1924; weiterhin existiert ein noch unveröffentlichtes Patent der Primafa in Berlin über ein Element vom Le-

clanchétypus, dessen Elektrolyt Zink absolut nicht angreifen soll, weshalb absolute Lagerfähigkeit der Batterie garantiert wird.)

Von der grossen Masse von Patentschriften, die die positive Elektrode respektive deren Verbesserung zum Gegenstand haben und deren Neuerung teils konstruktiver, teils chemischer Art ist, seien nur die wichtigsten angeführt, und zwar in erster Linie die Elemente mit Luftdepolarisation.

Die erste praktische Verwertung der Beobachtung von Davy und van Marum stammte von Smee (1840), der die Kette Zink $\frac{H_2SO_4 aq.}{20\%ig}$ Platin mohr auf Feinsilber zusammenstellte. Eine Variation dieses Elements stammte von Maiche (1879)* mit einer Elektrode aus Holzkohle, welche mit Platin imprägniert wurde. Die Kohle musste gleichzeitig mit dem Elektrolyten (in diesem Fall eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Salmiaksalzlösung 15%) und der Aussenluft in Berührung stehen. Eine Änderung konstruktiver Art brachte Barnett (1894)*, bei der die Leistung bedeutend erhöht wurde. Infolge der Verdrängung dieser Art Elemente durch das 1867 erfundene Leclanché Element (Mondes *16*, 532 [1868]; C. r. *83*, 54 [1876]; C. r. *87*, 329 [1878]; Leclanché-Barbier Verbesserung El. Rev. *32*, 306 [1893]) gelangte das Luftdepolarisationselement längere Zeit in Vergessenheit.

Erst in neuerer Zeit, wie schon oben erwähnt wird, wurde die Frage der Luftdepolarisation wieder aufgegriffen. Es seien hier angegeben die Arbeit von *F. Foerster* über die Wasserstoff-Chlor-Kette (Z. f. El. chem. *29*, 64 [1923]), wo auch die Sauerstoffdepolarisation an Kohlenelektroden behandelt wird; fernerhin die Publikation von Al. Nasarischwily, über galvanische Elemente mit Sauerstoffdepolarisation (Z. f. El. Chemie *29*, 320 [1923]); El. tech. Ztschrift *44*, 263; C. *33*, II, 1142), wo die Unterschiede zwischen der Luftdepolarisation und der Wirkung des Kupfer(2)oxyd besprochen werden. Bei der Luftkohlenelektrode betrug die Leistung pro cm² wirksamer Fläche in regelmässigem Betriebe infolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit höchstens 0,03 Amp., während bei der CuO-elektrode die Leistung pro cm² Fläche unter denselben Bedingungen bis auf 1,2 Amp., also das 40fache stieg.

Von den technisch wichtigen Ausführungen seien erwähnt die Patente:

E. W. Jungner + Pat. 90791 vom 7. Juni 1920
Elektrode für galvanische Primärelemente mit Gas als aktivem oder depolarisierendem Stoff, welches Gas in die Poren einer porösen Elektrode aufgenommen wird.

Le Carbone S. A. + Patent 99385 vom 19. April 1921
Pile electrique amorçable à liquide immobilisé.

	+ Patent	100784 3. Mai 1922 100785
	Pile électrique	DRP 392416 DRP 392688
H. D. Nyberg	DRP Nyberg	392980 12. Juni 1922. 387072 8. Juni 1922
	+ Patent	101039 9. Juni 1922 103310

galvanische Zelle mit selbsttätigen Gasdepolarisation, insbesonders für vollkommen flüssige Elektrolyte.

Das Element besteht aus Zink, 10%ige Natronlauge und Kohle; Zink bis zu 1—2% amalgamiert. Die Kohle ist 5—10 mm stark, bei 800° vorerhitzt und mit Paraffin durchtränkt (mit Ausnahme der in Wasser eintauchenden Oberfläche, die natürlich benetzbar bleiben muss. E. K. 1,0—1,18 Volt.

Le Carbone S. A. { (+ 105584 20. April 1923; (+ 106877 4. Oktober 1923; (+ 114764 4. Mai 1925; DRP 421167 11. Juni 1922; DRP 416506

Piles électriques, dont l'électrode positive est constituée par un corps poreux conducteur, imperméable à l'électrolyte, perméable aux gaz.

Dr. Charles J. V. Féry, Paris DRP 406036 vom 20. Januar 1923, galvanisches Element mit positiver Elektrode aus poröser Kohle.

Elektrowerk Gebr. Rilling A. G. DRP 406137 vom 14. Oktober 1923, galvanisches Zink-Kohle-Element.

Experimenteller Teil.

Die Messanordnung.

Werden bei einer Depolarisationsanode anstatt flüssigen Depolarisatoren feste angewandt, so ist zunächst zu bemerken, dass die Polarisation d. h. eine effektive Spannungsverminderung an den stromerzeugenden Stellen während der Stromentnahme grössere Werte annimmt. Im festen Depolarisatorgemisch, das immer ein poröses Diaphragma darstellt, ist keine Diffusionsmöglichkeit vorhanden. Es steht dem Elektrolyten dazu nur der Raum zwischen den einzelnen Depolarisatorteilchen zur Verfügung. Die eintretende Konzentrationspolarisation ist also bedeutender als bei flüssigen Depolarisatoren. Die Abwanderung der entstehenden Hydroxyl-Ionen ist sehr gering, weshalb sich leicht eine polarisierend-wirkende Anreicherung derselben ergibt.

Ausser dieser eben geschilderten, als eigentliche Polarisation anzusprechenden Erscheinung tritt während des Arbeitens der Kette noch eine andere auf, die ebenfalls einen Spannungsverlust bewirkt und auf folgenden Vorgängen beruht. Während der Entladung des Elements werden naturgemäss zunächst die aussenliegenden Moleküle des Depolarisators ihren Sauerstoff abgeben. Je mehr die weiter innen liegenden Teilchen an der Depolarisation teilnehmen, um so mehr wächst der innere Widerstand der gesamten Anordnung, weil die aktive Masse wie ein Diaphragma wirkt und weil infolge des verkleinerten Flüssigkeitsquerschnittes der Stromdurchgang durch den Elektrolyten im Innern des komplizierten Porengebildes ausserordentlich erschwert wird. Diese Zunahme des inneren Widerstandes wird auch dadurch nicht kompensiert, dass der Ohmsche Widerstand der Ableitung des Stromes von einem weiter innen liegenden Oxy-

dationsmolekül bis zur ableitenden Kohlenschiene etwas geringer ist als bei den aussenliegenden Stromliefernden Partikeln. Dies wird durch Versuche von Arndt (Z. f. El. Chem. *23*, 168, 1917) bestätigt. Es werden gewöhnliche Trockenelemente nach der Entladung geöffnet, der Kohlenbeutel nach den drei verschiedenen

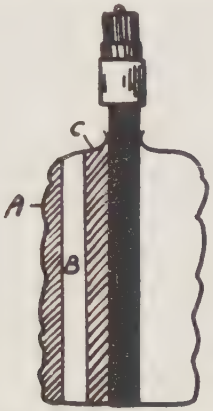


Fig. 2.

Schichten (siehe Abbildung 7 auf Seite 13) den Braunsteingehalt untersucht, wobei sich folgendes herausstellte:

Schicht A noch vorhandenes MnO_2 33,3%
Schicht B noch vorhandenes MnO_2 35,8%
Schicht C noch vorhandenes MnO_2 38,5%.

Der Unterschied ist nicht sehr bedeutend, doch ist er deutlich festzustellen. Um diesem Übelstand, der bei zunehmender Schichtdecke immer stärker in den Vordergrund tritt, annähernd begegnen zu können, wurde in der folgenden Arbeit zum Teil von der üblichen Form der Kohlebeutel abgewichen und die Flachelektrode zu den Messzwecken gewählt, welche ausserdem noch den Vorteil dem Kohlebeutel voraus hat, rascher und genauer zusammengestellt zu werden, weil ihre Ausmasse besser definiert werden können.

Für die ableitenden Elektroden wurden gewöhnliche galvanische Kohleplatten (der Firma Ce-Ce-Graphitwerk, in Zürich) verwendet, die folgendermassen bearbeitet wurden.

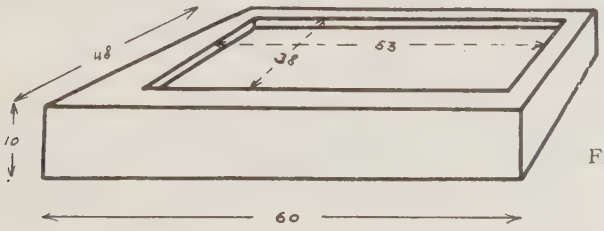


Fig. 3.

Aus einer Kohlenplatte 50×60×10 mm wurde eine Fläche von 38×53 mm um 1 mm herausgefräst, so dass also der Depolarisator, in diese Vertiefung gebracht, eine Oberfläche von 3,8×5,3 oder rund 20 cm^2 besass.

Diese Form erlaubte erstens ein rascheres Arbeiten und zweitens waren die damit erreichten Werte zuverlässig und innerhalb der Fehlergrenze hinreichend konstant.

Das ganze Element wurde in sehr einfacher Weise zusammengestellt.

Die Kohlenelektrode wird mit der aktiven Masse bestrichen, mit zwei frisch benetzten Filtrierpapieren bedeckt und auf das Ganze ein amalgamiertes Zinkblech gepresst.

Um den Druck, mit dem das Elementchen zusammengedrückt wird, möglichst hoch zu halten, und um ihn ausserdem von Fall zu Fall durch einfache Handhabung variieren zu können, wurde eine einfache Hebelpresse mit dem Verhältnis 1:10 (siehe Figur) gebaut. Da die Oberfläche der aktiven Masse rund 20 cm^2 beträgt, das Übersetzungsverhältnis der Presse 1:10 ist, ergaben sich bei 2 kg in der Schale 20 kg auf 20 cm^2 oder rund 1 kg/cm^2 Pressdruck.

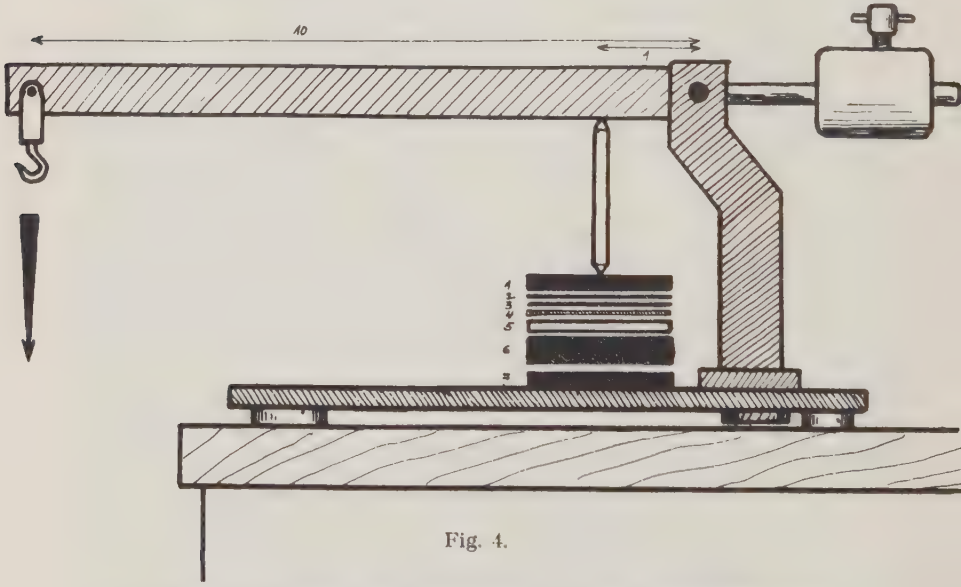


Fig. 4.

Die Bezeichnungen des Elementes in der Figur bedeuten:

(1) Metallplatte zur gleichmässigen Verteilung des Drucks, (2) Ableitungsblech, (3) negative Elektrode, (4) Filtrierpapier

mit Elektrolyt, (5) aktive Masse, (6) Kohlenelektrode, (7) Ableitung aus Graphit.

Im speziellen zeigt die Abbildung zur Genüge die ganze Konstruktion und Verwendungsart der Presse, so dass es sich erübrigt, noch eine nähere Beschreibung derselben zu geben.

Die Schaltanordnung und die Messapparate.

Da die gleichen Kohlen- oder Graphitgemische mit demselben Depolarisator oft Spannungsunterschiede von 0,1—0,15 Volt zeigen, wurde davon abgesehen, die EK der Elemente mit dem Normalelement nach der Kompensationsmethode nach Poggendorff zu messen. Zu ihrer Messung diente vielmehr ein Präzisions-Voltmeter (der Firma Siemens & Halske), welches bei 3 Volt Maximalbereich einen innern Widerstand von 1000 Ohm hatte, was bei der Messung einen sehr geringen Spannungsverlust ausmachte. Als Amperemeter erwiesen sich die Doseninstrumente (S. & H.) A_1 für den Messbereich 0,03, 0,3 und 3 Amp. und A_2 für 0,1, 1 und 10 Amp. als genügend. Ausserdem wurden 3 verschiedene äussere Widerstände angewendet, um die Entladestromstärke in gewissen Grenzen variieren zu können. Die Werte der Widerstände betragen $\overset{(s)}{5{,}26}$ und $\overset{(j)}{2{,}6}$ Ohm, der dritte ist annähernd 0 d. h. äusserer Kurzschluss (k).

C bedeutet ein Coulometer (Cu in Oettelscher Lösung) mit Messkathode aus dünnem Kupferblech. Für den äusseren Widerstand 5,2 Ohm beträgt die Fläche der Messkathode 20 cm^2 (2×3, 5×3), für die kleinen Widerstände 40 cm^2 ($3{,}5 \times 6 \times 2$). Die Messelektroden wurden auf Milligramme genau abgewogen und (die erhaltenen G Cu durch Multiplikation mit dem Äquivalent auf Amp. min. umgerechnet).

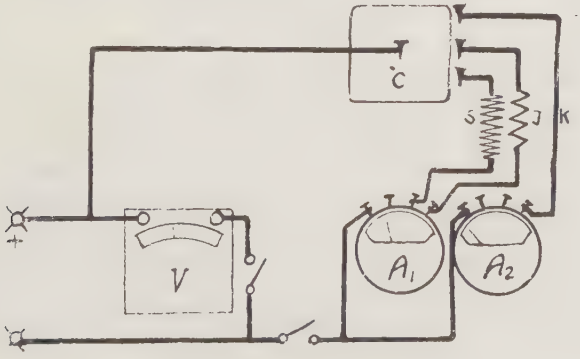


Fig. 5.

1. Das System Braunstein — Graphit — amorphe Kohle.

Um die Wirkung der Kohle und des Graphits im Trockenelement mit festem, im Wasser unlöslichem Depolarisator zu studieren, war das erste die Untersuchung des Gemisches Braunstein: Kohle: Graphit. Dabei interessierte in erster Linie die absolute Stromausbeute bezogen auf die Entladungsdauer und die dabei erzeugte Stromdichte bei konstantem äusseren Widerstande. Die Elemente wurden unterbrochen, sobald die Arbeitspannung des Elementes auf 0,80 Volt herabgesunken war.

Um die Experimente systematisch durchzuführen, wurde das folgende Grundschema aufgestellt, in welchem die Abszisse den Graphitgehalt in Prozenten, die Ordinate den Braunsteingehalt in Prozenten angibt. Der Kohlegehalt ergänzt sich dann mit den entsprechenden Graphit- und Braunsteinzahlen zu hundert.

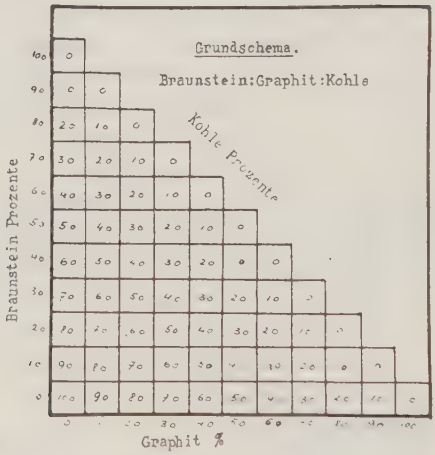


Fig. 6.

Die Schaltanordnung ist die oben beschriebene, ebenso die Vorrichtung zum Pressen der Kette mit konstantem Druck. Um die Lösungselektroden von der aktiven Masse rein mechanisch zu trennen, wurden jeweils zwei gewöhnliche Filtrierpapierstückchen von der Grösse 65 X 50 mm dazwischen gelegt. Die Depolarisatormasse wurde mit dem Elektrolyt (12%ige Salmiaksalzlösung) zu einem dicken Brei angemacht, der sich aber gut auf die Ableitungselektrode, respektive in deren Vertiefung aufstreichen liess. Für diese Versuchsreihe wurde durchgehend ein Pressdruck von 1 kg pro cm^2 gewählt.

Die innige Mischung der pulverförmigen Bestandteile geschah im Porzellanmörser.

Der äussere Widerstand setzte sich zusammen aus einem Nikkelindraht 5,2 Ohm, dem Amperemeter mit Messbereich 0,3 Amp. und dem Coulometer.

Die verwendeten Materialien sind:

Pyrolusit, feinst pulverisiert (Firma Bohny, Basel); Graphit Ceylon Naturgraphit (Sieb 200 Maschen pro Quadratzahl, bezogen bei Dr. E. Lessing, Nürnberg; Kohle: Kohlenstiftenabfallpulver, ungraphitiert, Sieb 200 (aus galvanischen Kohlen, bezogen bei C. Conradty, Nürnberg).

Der den Tabellen beigefügte Nutzeffekt der Elemente wurde nach folgender Annahme berechnet:

Zerfall des Braunsteins nach der Gleichung:

$$3MnO_2 \rightleftharpoons Mn_3O_4 + 2O$$

1 Gr. MnO_2 ist dann äquivalent 24,7 Amp. Min.

Von der betreffenden trockenen Mischung wurden jeweils 8 g abgewogen und dann angefeuchtet.

Der mittlere Fehler der mit dieser Methode erzielten Resultate belief sich auf eine Abweichung vom Durchschnitt von zirka 4 Prozent, wie die folgende Tabelle für 8 g einer Mischung von 40 Teilen Braunstein, 30 Teilen Kohle, 30 Teilen Graphit und 30 Teilen Salmiaksalz zeigt.

Tabelle 1.

	Zeit	g Cu	Amp.-Min.	mittl. Fehler
I.	80	0,218	10,90	0,35
II.	76	0,211	10,55	0,10
III.	75	0,209	10,45	0,20
IV.	81	0,221	11,05	0,40
V.	73	0,206	10,20	0,35
Total	385	—	53,25	—
Mittel	77	—	10,65	4%

Es ist nicht nötig, besonders zu erwähnen, wie jede einzelne Kurve der Elemente verläuft, da für diese Versuchsreihe die Beobachtung gemacht wurde, dass der Spannungs- und Stromabfall für jedes Element dasselbe Bild zeigt. Bei Beginn der Messung sinkt die Spannung respektive die Stromstärke rasch, nimmt

allmählich einen zur x-Achse parallelen Verlauf an, um gegen Ende der Entladung wieder stärker abzunehmen.

Es folgen nun die Ergebnisse der ersten Versuchsgruppe. Die Kurven gelten jeweils für konstanten Graphitgehalt, indem der Braunsteingehalt (und parallel dazu der Kohlegehalt) der Mischung um 10 Prozent schrittweise geändert wurde. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte dar von durchschnittlich 2—3 Messungen.

1. Reihe. Null Prozent Graphit.

Tabelle 2.

Mischung				in 8 g Mischung	Stromausbeute Amp.-Min.		Zeit	Nutzeffekt
Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	g Braunstein	theor.	prakt.	Min.	%
—	100	—	30	6,15	152,0	1,35	10	0,9
—	90	10	30	5,53	136,8	4,90	32	3,6
—	80	20	30	4,92	121,6	11,65	92	9,6
—	70	30	30	4,30	106,4	14,05	100	13,7
—	60	40	30	3,68	91,2	14,20	102	15,6
—	50	50	30	3,07	76,0	11,45	90	15,2
—	40	60	30	2,46	60,8	11,15	80	18,4
—	30	70	30	1,86	45,6	9,00	65	19,8
—	20	80	30	1,23	30,4	6,85	50	22,5
—	10	90	30	0,61	15,2	4,90	33	32,5
—	—	100	30	—	—	1,05	7	—

Die EKanf. der Elemente dieser Reihe variiert zwischen 1,34 und 1,44 Volt. Mit zunehmendem Kohlegehalt (abnehmendem Braunsteingehalt) steigt die elektromotorische Kraft anfangs, erreicht bei zirka 60% Braunstein einen Höchstwert (1,44 Volt) und nimmt dann wieder ab (1,34 Volt). Der Nutzeffekt (Verhältnis der praktischen Stromausbeute zur theoretischen in Prozenten) nimmt mit abnehmendem Braunsteingehalt regelmässig zu. (S. Fig. 7.)

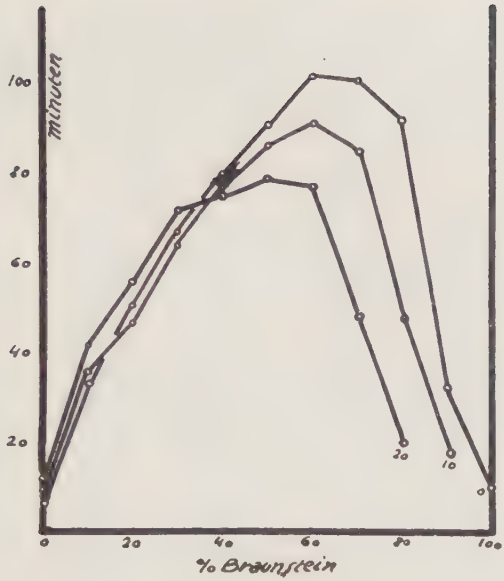


Fig. 7.

Die Kurve ist relativ steil, das Maximum der Stromausbeute liegt bei zirka 64% Braunstein und 36% Kohle. Man erkennt deutlich, dass sowohl das Element mit Kohle als auch dasjenige mit Braunstein allein eine gewisse Stromausbeute ergeben, die allerdings im Vergleich zum maximalen Wert sehr gering ist.

2. Reihe. 10% Graphit.

Tabelle 3.

Mischung				in 8 g Mischung	Stromausbeute		Zeit	Nutzeffekt
Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	g Braunstein	theor.	prakt.	Min.	%
10	90	—	30	5,53	136,8	2,5	18	1,83
10	80	10	30	4,92	121,6	8,0	48	6,6
10	70	20	30	4,30	106,4	11,2	85	10,5
10	60	30	30	3,68	91,2	12,4	91	13,6
10	50	40	30	3,07	76,0	11,9	86	15,6
10	40	50	30	2,46	60,8	10,3	74	17,0
10	30	60	30	1,86	45,6	9,3	66	20,5
10	20	70	30	1,23	30,4	6,35	46	22,0
10	10	80	30	0,61	15,2	4,85	37	32,0
10	—	90	30	—	—	2,20	11	—

Maximalwerte der Stromausbeute bei 60% Braunstein, die elektromotorische Kraft variiert zwischen 1,70 und 1,43 Volt, Höchstwert bei 0% Kohle, nimmt mit zunehmendem Kohlegehalt ab. Der Nutzeffekt steigt mit zunehmendem Kohlegehalt. (S. Fig. 7.)

3. Reihe. 20% Graphit.

Tabelle 4.

Mischung				in 8 g Mischung	Stromausbeute		Zeit	Nutzeffekt
Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	g Braunstein	theor.	prakt.	Min.	%
20	80	—	30	4,92	121,6	2,65	20	2,2
20	70	10	30	4,30	106,4	6,57	49	6,1
20	60	20	30	3,68	91,2	10,65	78	11,6
20	50	30	30	3,07	76,0	10,85	79	14,3
20	40	40	30	2,46	60,8	10,35	75	17,1
20	30	50	30	1,86	45,6	10,05	72	22,0
20	20	60	30	1,23	30,6	7,75	56	25,5
20	10	70	30	0,61	15,2	5,80	42	38,2
20	—	80	30	—	—	0,80	6	—

Maximalwert der Stromausbeute bei 50% Braunstein. Die EK variiert zwischen 1,59 und 1,29 Volt, sie sinkt mit zunehmendem Kohlegehalt. (S. Fig. 7.)

Der Nutzeffekt steigt mit abnehmendem Braunsteingehalt.

4. Reihe. 30% Graphit.

Tabelle 5.

Mischung				in 8 g Mischung	Stromausbeute		Zeit	Nutzeffekt
Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	g Braunstein	theor.	prakt.	Min.	%
30	70	—	30	4,36	106,4	5,07	42	5,4
30	60	10	30	3,68	91,2	9,65	68	10,6
30	50	20	30	3,07	76,0	9,95	76	15,0
30	40	30	30	2,46	60,8	10,65	77	17,5
30	30	40	30	1,86	45,6	9,60	66	21,0
30	20	50	30	1,23	30,4	8,35	61	27,5
30	10	60	30	0,61	15,2	5,35	40	35,0
30	—	70	30	—	—	1,50	10	—

Maximalwert der Stromausbeute bei zirka 44% Braunstein. Die EK variiert zwischen 1,57 und 1,29 Volt, sie sinkt mit zunehmendem Kohlegehalt. Nutzeffekt wie bei Tabelle 5. (S. Fig. 8.)

5. Reihe. 40% Graphit.

Tabelle 6.

Mischung Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	in 8 g Mischung g Braunstein	Stromausbeute theor.	prakt.	Zeit Min.	Nutzeffekt %
40	60	—	30	3,69	91,2	6,50	47	7,1
40	50	10	30	3,07	76,8	9,10	67	11,8
40	40	20	30	2,46	60,8	10,45	75	17,2
40	30	30	30	1,86	45,6	10,05	72	22,0
40	20	40	30	1,23	30,4	7,85	60	25,8
40	10	50	30	0,61	15,2	3,80	40	25,0
40	—	60	30	—	—	1,75	11	—

Maximalwert der Stromausbeute bei zirka 37% Braunstein.

Die EK variiert zwischen 1,57 und 1,34 Volt analog Tabelle 5.

(S. Fig. 8.)

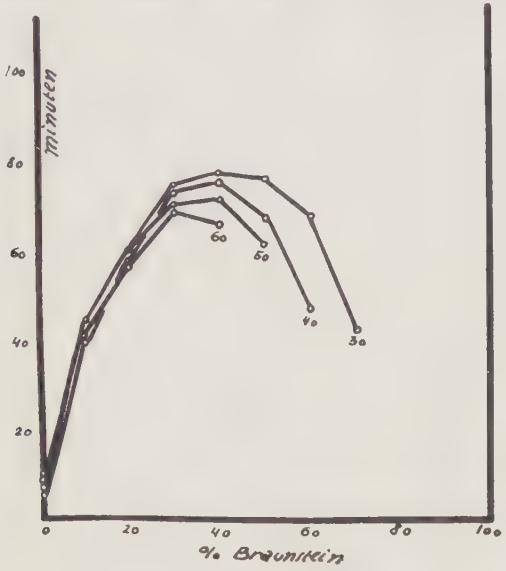


Fig. 8.

6. Reihe. 50% Graphit.

Tabelle 7.

Mischung Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	in 8 g Mischung g Braunstein	Stromausbeute theor.	prakt.	Zeit Min.	Nutzeffekt %
50	50	—	30	3,07	76,0	8,45	61	11,1
50	40	10	30	2,46	60,8	8,75	71	16,1
50	30	20	30	1,86	45,6	9,75	70	21,3
50	20	30	30	1,23	30,4	7,25	55	23,8
50	10	40	30	0,61	15,2	5,60	45	37,0
50	—	50	30	—	—	0,80	6	—

Maximalwert der Stromausbeute bei zirka 32% Braunstein. Die EK der Elemente variiert zwischen 1,59 und 1,30 Volt. (S. Fig. 8.)

7. Reihe. 60% Graphit.

Tabelle 8.

Mischung				in 8 g Mischung	Stromausbeute		Zeit	Nutzeffekt
Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	g Braunstein	theor.	prakt.	Min.	%
60	40	—	30	2,46	60,85	9,25	66	15,2
60	30	10	30	1,86	45,6	9,80	69	21,5
60	20	20	30	1,23	30,4	7,55	57	25,0
60	10	30	30	0,61	15,2	5,97	42	39,4
60	—	40	30	—	—	0,70	5	—

Maximale Stromausbeute der Elemente bei 29% Braunstein. Die EK variiert zwischen 1,49 und 1,31. (S. Fig. 8.)

8. bis 10. Reihe. 70, 80 und 90% Graphit.

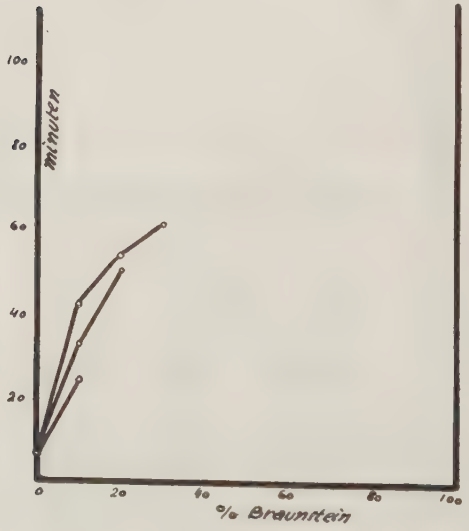


Fig. 9.

Tabelle 9.

Mischung Graphit	Braunst.	Kohle	NH_4Cl	in 8 g Mischung g Braunstein	Stromausbeute theor.	prakt.	Zeit Min.	Nutzeffekt %
70	30	—	30	1,86	45,6	8,20	61	18,0
70	20	10	30	1,23	30,4	7,55	53	25,0
70	10	20	30	0,61	15,2	5,80	42	38,0
70	—	30	30	—	—	—	3	—
80	20	—	30	1,23	30,4	7,10	50	23,5
80	10	10	30	0,61	15,2	4,60	32	30,0
80	—	20	30	—	—	1,20	8	—
90	10	—	30	0,61	15,2	2,8	24	18,5
90	—	10	30	—	—	1,15	8	—

Für einen Graphitgehalt von 70% variiert die EK zwischen 1,44 und 1,34 Volt, für 80% Graphit zwischen 1,43 und 1,28 Volt und für 90% Graphit zwischen 1,42 und 1,27 Volt, wobei für alle drei Kurven mit abnehmendem Braunsteingehalt die die elektromotorische Kraft abnimmt und der Nutzeffekt mit zunehmendem Kohlegehalt steigt. (S. Fig. 9.)

Man ersieht aus den Figuren, dass für jede Graphit-Kurve ein bestimmtes Maximum besteht, bei welchem die günstigste Stromausbeute erreicht wird. Dieses Maximum verschiebt sich mit zunehmendem Kohlegehalt nach rechts, das will sagen, dass, auf eine gegebene Menge aktiver Masse bezogen, bei gleichem Braunsteingehalt die Stromausbeute, bei Verwendung von Kohle ausgiebiger ist als bei Verwendung von Graphit oder m. a. W. mit zunehmendem Kohlegehalt braucht man prozentual mehr Braunstein, um das Maximum zu erreichen.

Wie die Verschiebung des Maximums auf dem Grundschema verläuft, zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 10.

Verschiebung des Maximums.

Graphit	Braunstein	Max.-Wert Min.
0%	65%	103
10%	60%	91
20%	50%	80
30%	40%	76
40%	35%	74
50%	30%	72
60%	28%	70

Die unten dargestellte Kurve stellt die Normalenprojektion der Maximalwerte der Stromausbeute auf das Grundschema vor; im Bereiche 0 bis 30% Graphit bleibt das Maximum konstant auf 30% Kohle, dann bedarf es eines grösseren prozentualen Kohlengehaltes um das Maximum zu erreichen.

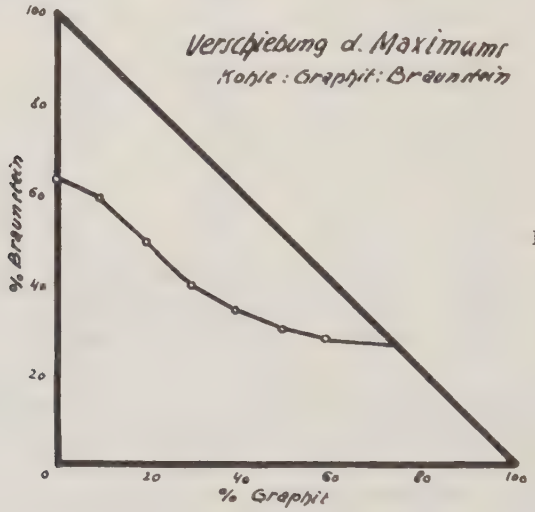


Fig. 10.

In der nächsten Tabelle sind die Werte der Stromausbeute von 10 bis 90% Braunstein angegeben, einesteils für 0% Graphit und andernteils 0% Kohle. N bedeutet die Verhältniszahl der Graphit- zu den entsprechenden Kohlenwerten.

Tabelle 11.

Braunstein x %	Ausbeute für (100-x)% Kohle Min.	Ausbeute für (100-x)% Graphit Min.	Verhältniszahl der Ausbeute Graphit : Kohle
10	28	21	0,750
20	48	41	0,855
30	65	61	0,940
40	80	66	0,825
50	91	61	0,670
60	102	47	0,460
70	102	34	0,335
80	92	22	0,240
90	32	18	0,565

Die dazugehörige Kurve der N-Werte zeigt die Abhängigkeit derselben vom Braunsteingehalt, wobei besonders hervorzuheben ist, dass diese N-Kurve die Form eines liegenden S wiedergibt, wo die beiden Umschlagspunkte des Differentialquotienten scharf ausgeprägt sind. Das Maximum von N (kleinste Differenz der Stromausbeuten für Kohle und Graphit) liegt bei 30% Braunstein, das Minimum von N (grösste Differenz der Stromausbeuten) liegt bei 80% Braunstein. Für 100% Braunstein muss natürlich die Verhältniszahl N = 1 werden. Das Eigenartige der Mischung Braunstein, Kohle, Graphit liegt darin, dass die Zahl N nicht oder nur sehr wenig über 1 geht.

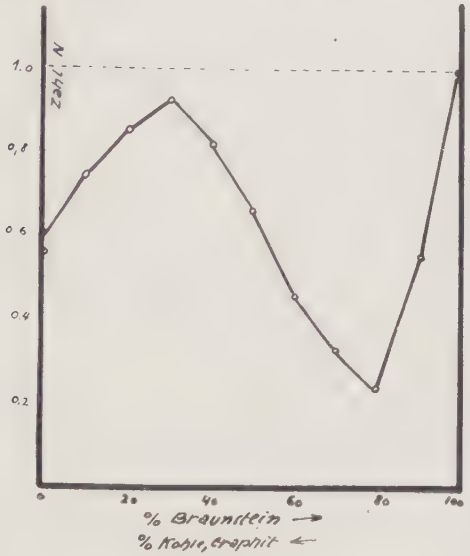


Fig. 11.

2. Einfluss des Pressdruckes auf die Stromausbeute.

Es soll untersucht werden, welchen Einfluss der Druck, mit welchem die aktive Masse zusammengepresst wird, auf die Stromausbeute hat. Panf. sei der Druck, mit dem die Masse anfangs gepresst wird und Pvers. sei der Druck, der während des Versuches auf das Element wirkt. Das eine Mal sollen Panf. und Pvers. gleich gross gewählt werden und das andere Mal sollen die Elemente mit verschiedenen Anfangsdrucken gepresst und bei einem für die ganze Serie gleichbleibenden Versuchsdruck entladen werden.

Die Apparatur bleibt dieselbe wie diejenige der vorigen Gruppe. Zu jedem Versuche werden je 12 g der trockenen Mischung verwendet. Die Mischungsart ist die gleiche, ebenso die Zusammensetzung des Elektrolyten (12%ige Ammoniumchloridlösung). Das Material besteht aus: Braunstein wie Gruppe 1, Kohle Ce-Ce-Kohlestiftenpulver (K. St. P. 200), Graphit Ceylon (Dr. Lessing).

Bei Vorversuchen hat sich gezeigt, dass nicht nur die angewandte Menge Depolarisator, die Mischungsdauer usw. auf die Stromausbeute einen Einfluss haben, sondern dass auch die für ein bestimmtes Gewicht aktiver Mischung gebrauchte Elektrolytmenge eine Rolle spielt. Um stets gleiche Pasten zu erhalten, wurden die 12 g Mischung bei den Versuchsreihen 1, 3, 4 und 6 mit je 5 ccm und bei den Reihen 2 und 5 mit je 4 ccm Elektrolytlösung angefeuchtet. Durch die genaue Abmessung der Elektrolytmenge wurden für eine gegebene Mischung die einzelnen Punkte ihrer Kurve mit weit grösserer Genauigkeit bestimmt. Der mittlere Fehler wurde geringer d. h. die betreffende Kette liess sich leichter reproduzieren.

Der äussere Widerstand betrug bei diesen Versuchen total zirka 2,8 Ohm (2,6 Ohm Nickelindraht + Amperemeter + Coulometer). Die durchschnittliche Entladestromstärke war deshalb, wenn man eine mittlere Klemmenspannung von 1 Volt annimmt, ungefähr 0,36 Amp. Die Grösse der Coulometerkathode betrug rund 40 cm^2, was eine Stromdichte von 9 MA an dieser Elektrode entsprach. Die zwischen der Lösungselektrode und der aktiven Masse liegenden zwei Filtrierpapiere wurden vor dem Einlegen mit Elektrolyt angefeuchtet. Die Entladung der Elemente dauerte bis zum Abfall der Klemmenspannung auf 0,80 Volt. Die Stromausbeute ist wieder in Amp.-Minimum umgerechnet.

1. Versuchsreihe. (Kurven I bis III.)
Anfangs- und Versuchsdruck sind gleich.

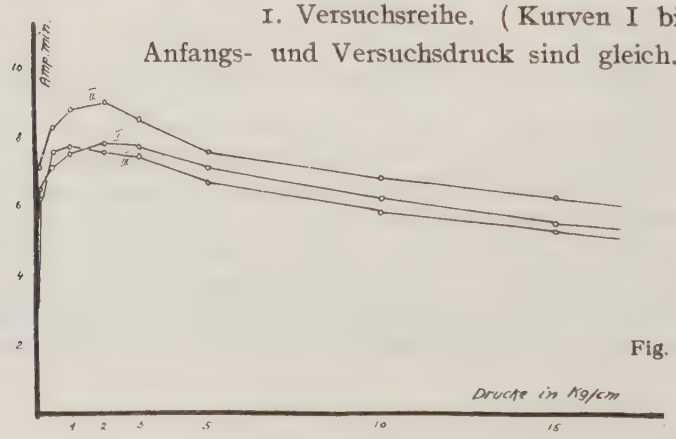


Fig. 12.

Man erkennt aus dem Verlaufe der Kurven I—III, dass (abgesehen von der absoluten Grösse der maximalen Stromausbeuten) für die Ausbeute ein Maximum besteht, das für die Mischung Braunstein-Kohle ziemlich deutlich ausgeprägt, während es sich für das Gemisch Braunstein-Graphit-Kohle weniger scharf hervorhebt und für Braunstein-Graphit unregelmässig und unsicher verläuft.

Die Verschiebung des Maximums ist derart, dass Braunstein-Graphit eines geringeren Druckes bedarf (nur 1 kg/cm²), um die höchste Stromausbeute zu erzielen, während die Braunstein-Kohle-Mischung 2 kg/cm² benötigt, um den höchsten Wert zu erreichen.

Tabelle 12.

Kurve	Mischung	Pressdruck kg/cm²	Ausbeute g Kupfer	Ausbeute Amp.-Min.	EK Volt
I.	40 Teile Braunstein 30 „ Kohle K.St.P.200 30 „ Ceylongraphit 30 „ Salmiaksalz	0,025	0,033	1,65	1,22
		0,1	0,129	6,54	1,40
		0,5	0,142	7,10	1,39
		1	0,150	7,50	1,47
		2	0,156	7,80	1,41
		3	0,154	7,70	1,48
		5	0,142	7,10	1,39
		10	0,137	6,85	1,37
		15	0,106	5,30	1,34
		20	0,102	5,10	1,36
II.	50 Teile Braunstein 50 „ Kohle 30 „ Salmiaksalz	0,025	0,054	2,70	1,53
		0,1	0,143	7,15	1,55
		0,5	0,165	8,25	1,54
		1	0,176	8,80	1,55
		2	0,181	9,05	1,53
		3	0,171	8,55	1,53
		5	0,150	7,50	1,54
		10	0,136	6,80	1,55
		15	0,131	6,55	1,54
		20	0,116	5,80	1,53
III.	50 Teile Braunstein 50 „ Graphit 30 „ Salmiaksalz	0,025	0,040	2,00	1,52
		0,1	0,125	6,25	1,50
		0,5	0,152	7,60	1,40
		1	0,151	7,55	1,38
		2	0,149	7,45	1,35
		3	0,149	7,45	1,38
		5	0,134	6,70	1,38
		10	0,116	5,80	1,38
		15	0,105	5,25	1,38
		20	0,099	4,95	1,38

Da angenommen werden konnte, dass diese Maxima vielleicht durch die Zusammenpressbarkeit der Filtrierpapiere bedingt würden. Deshalb wurden die Versuche dahin abgeändert, dass bei verschiedenen Anfangsdrucken der Pressdruck während des Versuchs konstant gehalten wurde. Die aktive Masse wurde zuerst auf die Ableitungselektrode aufgestrichen und mit dem variablen Druck gepresst, danach die angefeuchten Filtrierpapiere und die Zinkelektrode darauf gelegt. Die so präparierten Elemente wurden dann bei konstantem Druck (2 kg/cm²) bis zum Abfall der Klemmenspannung auf 0,80 Volt entladen.

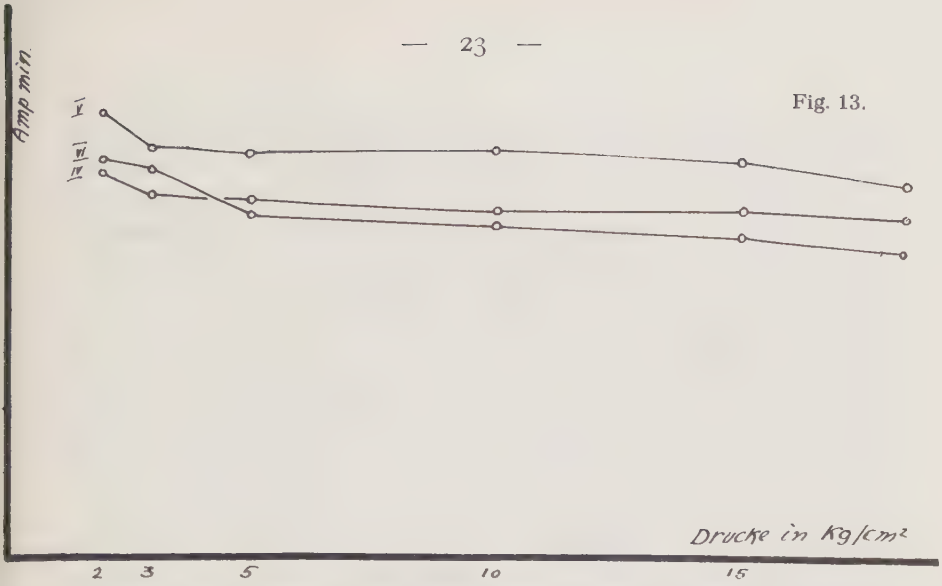
2. Versuchsreihe. (Kurven IV bis VI.)

Anfangspressdruck variabel. Pvers. konst.
Versuchsdruck 2kg/cm².

Tabelle 13.

Kurve	Mischung	Pressdruck kg/cm² Anfang	Pressdruck kg/cm² Versuch	EK Volt	Ausbeute g Kupfer	Ausbeute Amp.-Min.
I.	40 Teile Braunstein 30 „ Kohle 30 „ Graphit 30 „ Salmiaksalz	2	2	1,41	0,156	7,80
		3	2	1,38	0,148	7,40
		5	2	1,40	0,140	7,00
		10	2	1,34	0,141	7,05
		15	2	1,30	0,144	7,20
		20	2	1,32	0,140	7,00
II.	50 Teile Braunstein 50 „ Kohle 30 „ Salmiaksalz	2	2	1,53	0,181	9,05
		3	2	1,53	0,168	8,40
		5	2	1,53	0,165	8,25
		10	2	1,52	0,168	8,40
		15	2	1,51	0,160	8,00
		20	2	1,51	0,151	7,55
III.	50 Teile Braunstein 50 „ Graphit 30 „ Salmiaksalz	2	2	1,35	0,149	7,45
		3	2	1,37	0,158	7,90
		5	2	1,40	0,141	7,05
		10	2	1,39	0,138	6,90
		15	2	1,38	0,132	6,60
		20	2	1,35	0,123	6,15

Fig. 13.



Auch hier bleiben die oben festgestellten Maxima bestehen, aber die Kurven neigen mit zunehmendem Pressdruck nicht so stark gegen die Abszissenachse, was allerdings auch zu erwarten war.

Ergebnis. Bei Fachelementen vom hier behandelten Typus ist die Stromausbeute eine Funktion des Druckes, mit welchem die aktive Masse zusammengepresst wird. Dabei ergibt sich ein bestimmtes Maximum, das für Gemische von Braunstein mit Kohle allein scharf, für Gemische von Braunstein mit Graphit allein sehr schwach ausgeprägt ist. Der zur maximalen Stromausbeute gehörige Druck ist für das Graphitgemisch kleiner als für das Kohlengemisch.

3. Einfluss der Schichtdicke der aktiven Masse auf die Stromausbeute.

Es soll untersucht werden, innerhalb welcher Grenzen die Stromausbeute mit der Schichtdicke der aktiven Masse des Flachelements sich linear ändert, und welchen Unterschied die Depolarisation bei Verwendung verschiedener Graphit- und Kohlesorten aufweist. Man könnte vermuten, dass sich für alle Werte der Schichtdicke lineare Änderungen der Stromausbeuten ergeben. Infolge des oben schon beschriebenen Effektes ist jedoch anzunehmen, dass nämlich aus Gründen des innern Widerstandes der aktiven Masse die Depolarisationsgeschwindigkeit nicht an jeder Stelle des Depolarisators die gleiche ist. Der innere Wider-

stand der Kette nimmt bei der Entladung nicht für alle Schichtdicken in gleicher Weise zu; infolgedessen hängt auch die Stromausbeute für eine begrenzte Entladung nicht linear von der Dicke der Masse ab, sondern sie wird mit zunehmender Schichtdicke, auf die Einheit derselben bezogen, stetig kleiner. Selbstverständlich wird auch die Druckverteilung in der Masse selbst bei verschiedenen Schichten eine andere, wenngleich der äussere Druck konstant gehalten wird.

Die Anordnung und Schaltung ist wieder dieselbe wie bei den Gruppen I und II, der äussere Widerstand zirka 2,8 Ohm.

Bei diesen Versuchen wurden grössere Quanten der jeweiligen Depolarisatormasse angemacht, um die Fehler, die beim Abwägen und Mischen der Substanzen entstehen, möglichst zu vermeiden. Die Schichtdicke wurde mit der Schublehre auf Zehntelmillimeter genau gemessen.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate für Natur- und Kunstgraphit (CeCe AG. 30) und für Kohle (K. St. P. 200er und 120er Sieb) wieder.

Tabelle 14.

	Paste	Schichtdicke mm	EK Volt	Amp.-Min.	Amp.-Min. mm
I.		0,2	1,13	0,6	3,0
	35 Teile Braunstein	1,3	1,33	3,6	2,8
	35 „ Ceylongraphit	2,0	1,36	5,40	2,7
	21 „ NH_4Cl	2,3	1,45	5,90	2,6
	20 „ „ -lösg., 12%ig	3,0	1,38	6,55	2,2
		4,1	1,42	6,60	1,6
II.		0,5	1,26	1,40	2,8
	35 Teile Braunstein	2,0	1,35	5,25	2,6
	35 „ CeCegraphit	2,8	1,38	6,70	2,4
	21 „ NH_4Cl	3,8	1,42	8,00	2,1
	20 „ „ -lösung	4,6	1,47	9,40	2,05
III.		0,6	1,33	3,65	6,1
	35 Teile Braunstein	1,9	1,34	6,40	3,4
	35 „ K.St.P.200	2,8	1,40	7,75	2,8
	21 „ NH_4Cl	5,0	1,49	7,95	1,6
	20 „ „ -lösung				
IV.		1,2	1,28	3,35	2,8
	35 Teile Braunstein	2,8	1,42	6,95	2,5
	35 „ K.St.P. 120	3,5	1,45	7,40	2,1
	21 „ NH_4Cl	4,5	1,47	7,95	1,8
	20 „ „ -lösung				

Die Linearität ist bei der Kurve des Kunstgraphits am vollkommensten; für Ceylonnaturgraphit wächst die Stromausbeute mit zunehmender Schichtdecke bis zu etwa 2,5 mm linear, dann biegt die Kurve aber von der Geraden gegen die Abszissenachse ab. (Siehe Kurvenbild.) Die Differenzen der beiden Graphitsorten kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass der verwendete Ceylongraphit viel ascheärmer ist als der Kunstgraphit, möglicherweise kann hier auch der Dispersionsgrad der Graphite eine wesentliche Rolle spielen (siehe die Arbeit von Martin Gruhl über das Leclanché Element, Z. f. El. chem. *31* 214 [1925]), worin die Abhängigkeit der Stromausbeute vom Dispersionsgrad des Graphits und Braunsteins behandelt wird).

Die Kurven für die beiden Kohlearten steigen bedeutend steiler an, was für eine grössere Depolarisationsgeschwindigkeit spricht, und weichen bei Schichtdicken von zirka 2 mm allmählich von der Geraden ab. Sie erreichen ein gewisses Maximum und werden bei noch grösseren Dicken infolge des zunehmenden Widerstandes der Masse wieder gegen die Abszissenachse geneigt.

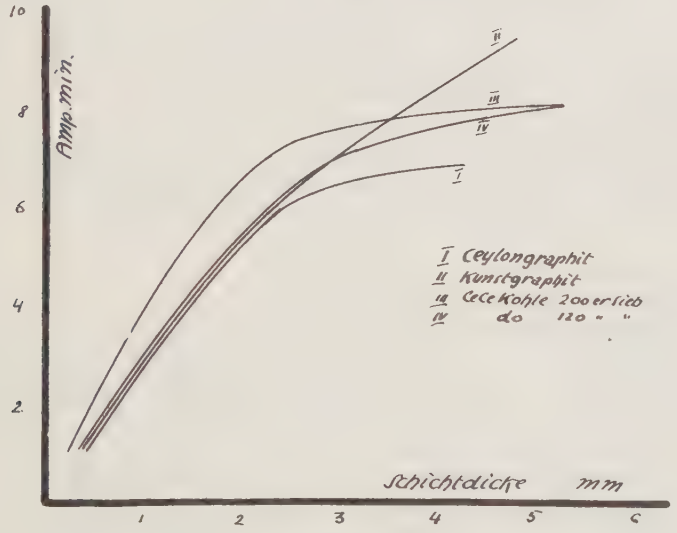


Fig. 14.

Wie sich nun die auf die Schichtdickeneinheit bezogenen Ausbeuten in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke selbst verhalten, zeigen die folgenden zwei Kurven-Bilder für die in obiger Tabelle dargestellten Werte.

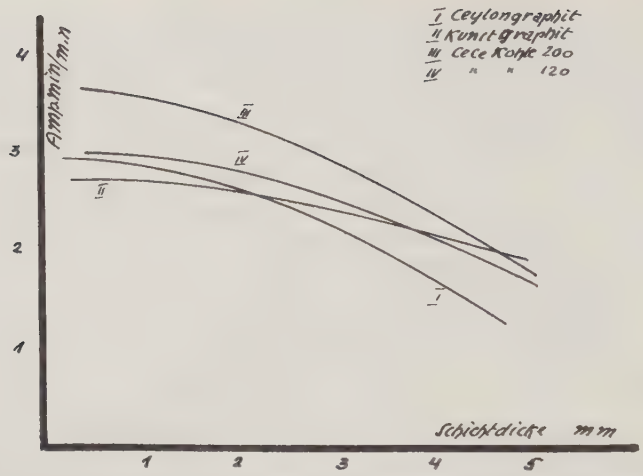


Fig. 15.

Wäre die Änderung der Stromausbeute nach der Schichtdecke eine Konstante, ihre Funktion also eine Gerade, dann müsste die auf die Einheit der Schichtdicke (mm) bezogene Stromausbeute für jede Schichtdicke genau denselben Wert haben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Für Graphitmischungen geht die Abnahme der Amp.-Min. pro mm mit der Schichtdicke nicht so schnell vor sich wie für Kohlenmischung.

Weiterhin wurden noch einige in galvanischen Elementen wenig oder nicht mehr gebrauchte Kohlesorten auf diese Eigenschaft untersucht, und zwar Tierkohle, Lindenholzkohle und Lampenruss.

Tabelle 15.

Mischung 60 Braunstein 20 Graphit plus	Schichtdicke mm	EK Volt	Zeit Min.	Zeit/mm Min./mm
20 Tierkohle	1,0	1,57	18	18
,, ...	2,0	1,57	19	9
,, ...	3,0	1,57	15	5
20 Lindenkohle . . .	1,1	1,55	15	13,5
,, . . .	1,2	1,55	16	13,2
,, . . .	2,3	1,56	28	12
20 Russ	1,5	1,53	25	16,6
,, ...	2,0	1,53	27	13,5
,, ...	2,6	1,53	28	10,7

Mischung 60 Braunstein 20 Graphit plus	Schichtdicke mm	EK Volt	Zeit Min.	Zeit/mm Min./mm
20 CeCe-Kohle K.St.P.				
200	2,8	1,54	102	36,2
	2,0	1,53	74	37,0
	1,5	1,53	56	37,4
	1,2	1,51	46	38,0

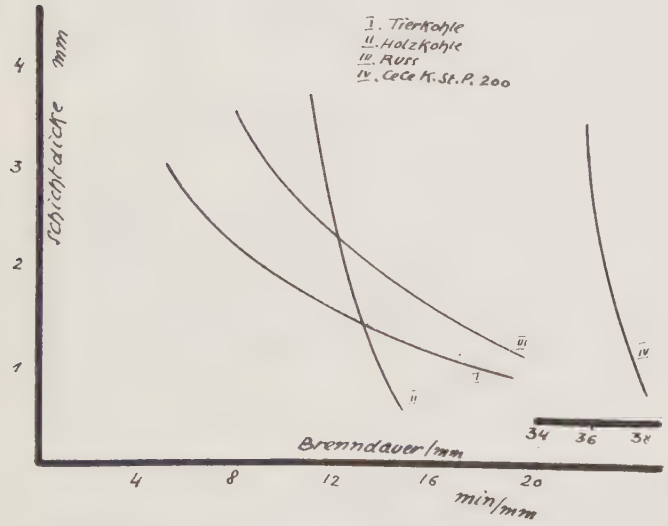


Fig. 16.

Dem Kurvenbild ist eine Vergleichskurve für galvanische Kohle (CeCe K. El. P. 200) beigefügt. Der grosse Unterschied der Stromausbeuten erklärt sich aus der sehr verschiedenen Leitfähigkeiten der angewandten Kohlen.

Ergebnis: Die Stromausbeute nimmt sowohl für Graphit- als auch Kohlengemische linear mit grösser werdender Schichtdicke der aktiven Masse zu. Von einer gewissen Schichtdicke an hört diese Linearität auf und die auf die Schichtdickeneinheit bezogene Stromausbeute wird mit zunehmender Schichtdicke kleiner. Die lineare Abhängigkeit der Stromausbeute von der Dicke der aktiven Masse erhält sich für Graphit länger als für Kohle.

4. Das System Bleidioxyd — Graphit — amorphe Kohle.

Der Braunstein zerfällt in neutralen oder alkalischen Lösungsmitteln in reaktionsfähigen Sauerstoff und Manganhydroxyd. Das entstehende Hydroxyd kann sich gegenüber der Zinkelektrode nicht mehr weiter betätigen, da sich Maganion durch Zink nicht mehr weiter entladen lässt, weil Mangan ein elektronegativeres Metall ist als Zink. Ausserdem kann weder das Superoxyd noch ein anderes Manganoxyd mit Ammoniumchlorid und Ammoniak lösliche Komplexverbindungen bilden, welche etwa zur Lösungselektrode hinüber diffundieren könnten. Das Bleidioxyd verhält sich in dieser Beziehung etwas anders. Es zerfällt zuerst nach der Gleichung:

$$PbO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4$$

$$Pb(OH)_4 \rightleftarrows Pb(OH)_2 + 2\,OH' + 2\,O$$

Das Bleidioxyd respektive die vierwertigen Bleiionen besitzen, wenn man als Oxydation die Zuführung positiver oder die Wegnahme negativer Ladung definiert (s. F. Ephraim, Anorg. (Chem. 102 [1922]), einen gewissen Sauerstoffdruck, ähnlich dem Mangandioxyd, und zerfallen bis zum Bleioxyd respektive den zweiwertigen Bleiionen. Das Bleioxyd kann sich nun aber mit Ammoniumchlorid umsetzen:

$$PbO + 2\,NH_4^+ + 2\,Cl' \rightleftarrows Pb^{++} + 2\,Cl' + H_2O + NH_3\uparrow$$

was man z. B. leicht im Reagenzglas durch Erwärmen von Salmiaklösung mit Bleiglätte nachweisen kann.

Das entstehende Bleiion mit dem Zinkmetall elektromotorisch betätigen nach:

$$Pb^{++} + Zn \rightleftarrows Zn^{++} + Pb$$

indem Blei um 0,64 Volt elektropositiver ist als Zink. Diese Bildungsmöglichkeit von Bleiion ist allerdings für ein Element vom Leclanchétypus sehr schädlich. Sobald nämlich das Bleiion in die Nähe des Zinks kommt und entladen wird, kann es an der Elektrode haften bleiben und Gelegenheit zu Lokalströmen geben, die die Elektrode frühzeitig polarisieren.

Aus diesem Grunde ist es ausgeschlossen, Salmiaksalzlösung als Elektrolyt zu verwenden. Da eine starke Basis wie z. B. Natronlauge die Dissoziation zurückdrängt, wurde dieselbe auch für die folgenden Versuche verwendet, da sie zugleich ein gutes Lösungsmittel für Zinkhydroxyd ist.

Hier musste leider die Form des Flachelements verlassen werden, da sich keine geeigneten Diaphragmen zur Trennung der aktiven Masse vom Zink finden liessen.

Das Filtrierpapier und irgendwelche Stoffgewebe werden von der Natronlauge stark angegriffen, quellen auf und verlieren bald vollständig ihre Diaphragmeneigenschaft. Es wurde deshalb für die folgenden Versuche die Beutelform der positiven Elektrode gewählt, wie sie alle Taschenlampenbattereien aufweisen.

Aus je 12 g der unten in den Tabellen verzeichneten Mischungen wurde ein Beutel gefertigt. Die Mischung wurde mit Wasser zu einem Brei angemacht, dann in einer geeigneten Hohlform mit einem passenden Stöpsel um die Ableitungselektrode festgepresst. Als Schutzumhüllung der Masse diente feinster Baumwollstoff, der mittels Bindfaden, wie bekannt, festgehalten wurde. Die Ableitungselektroden waren die gleichen wie sie die Firma Leclanché S. A. (Yverdon) für ihre Taschenlampenbatterien verwendet. Sie wurden von obiger Firma freundlichst zur Verfügung gestellt.

Der Beutel war durchschnittlich 35 bis 40 mm lang, 18 mm im Durchmesser.

Dimension des Kohlestabes: Länge 55 mm, Durchmesser 6 mm, mit Klemmenkopf aus Messing.

Das Elementgefäss: 55 mm hoch, 40 mm Durchmesser.

Zinkelektrode: Blech amalgamiert 0,4 mm Dicke, Grösse 100 × 40 mm.

Elektrolyt: 25%ige Natronlauge.

Das Schaltschema blieb das gleiche wie bei den vorigen Gruppen, nur dass der Presshebel natürlich wegfiel. Der äussere Widerstand setzte sich zusammen aus dem ohmschen Widerstand des Amperemeters (Messbereich 10 Amp.) und des Coulometers (Kathode 40 cm^2, Stromdichte 20 MA/cm^2).

Nimmt man den Zerfall an nach

$$PbO_2 \rightleftarrows Pb + 2\,O$$

dann entsprechen 1 g Bleidioxyd 26,8 Amp.-Min.

Materialien: technisches Bleisuperoxyd (Bohny, Basel), Kunstgraphit (CeCe AG. 30) und CeCe-Kohle (sog. Elektrodenkopfabfallpulver = E. A. P. 200).

Die Versuche wurden unterbrochen, sobald die Klemmenspannung auf 0,30 Volt gesunken war, was durchschnittlich einem Abfall der EK auf 0,59 Volt entsprach.

Das folgende Diagram gibt Aufschluss über die Versuchseinteilung (schrittweise 20% Bleidioxyd).

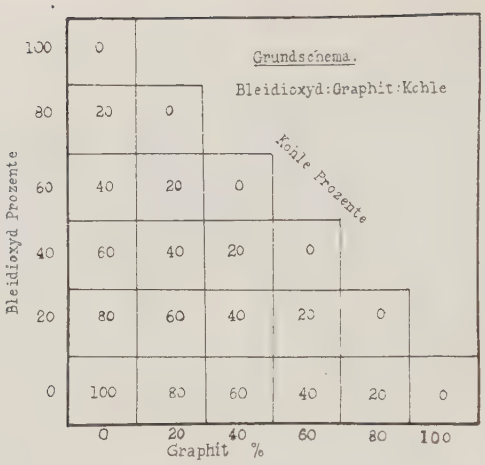


Fig. 17.

Tabelle 16.

Mischung PbO₂	Graphit	Kohle	In 12 g Mischung g PbO₂	EK Volt	Coulom. g Cu	Ausbeute theor.	prakt.	Nutzeffekt %
20	—	80	2,40	1,88	1,080	64,3	54,0	84,0
20	20	60	2,40	1,90	1,005	64,3	50,25	78,1
20	40	40	2,40	1,70	0,904	64,3	45,2	70,3
20	60	20	2,40	1,72	0,848	64,3	42,4	66,0
20	80	—	2,40	1,75	0,784	64,3	39,2	61,0
40	—	60	4,80	1,94	1,841	128,6	92,05	71,6
40	20	40	4,80	2,00	1,638	128,6	81,90	64,0
40	40	20	4,80	1,79	1,477	128,6	73,85	57,6
40	60	—	4,80	1,84	1,331	128,6	66,55	51,6
60	—	40	7,20	1,96	1,956	193	97,80	50,7
60	20	20	7,20	1,80	1,725	193	86,25	44,7
60	40	—	7,20	1,95	1,413	193	70,45	36,5
80	—	20	9,60	1,85	1,670	257	83,50	32,1
80	20	—	9,60	2,00	1,387	257	69,35	26,9
100	—	—	12,0	1,76	0,514	322	25,7	8,1

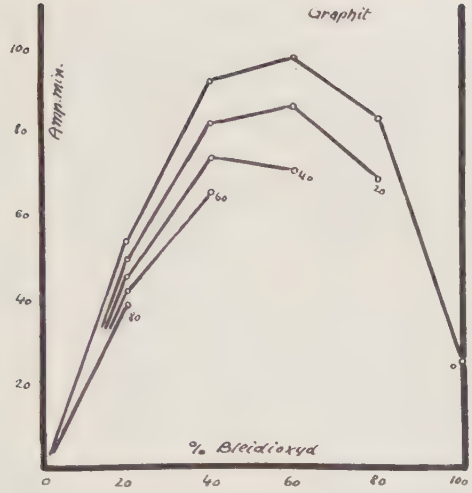


Fig. 18.

Je geringer der Graphitgehalt um so höher die maximale Stromausbeute.

Das Maximum der Stromausbeute verläuft ähnlich wie bei dem Braunsteingemisch.

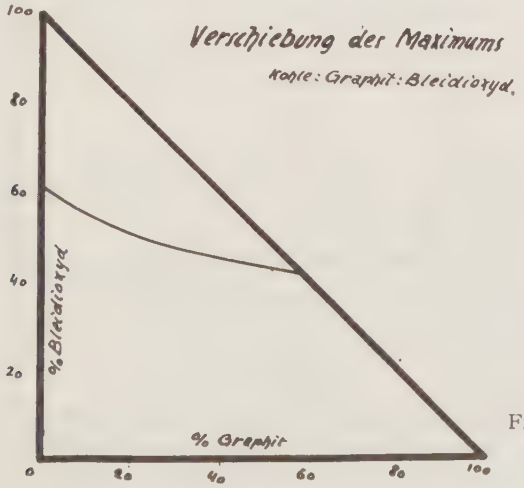


Fig. 19.

In der nächsten Tabelle sind wiederum die Ausbeuten für verschiedenen Oxydgehalt angegeben, worin N wieder das Verhältnis der Stromausbeuten der Graphit- und Kohlemischungen darstellt.

Tabelle 17.

Bleidioxyd x %	Ausbeute für (100-x) % Kohle Amp.-Min.	Ausbeute für (100-x) % Graphit Amp.-Min.	N Gr./K.
10	28	20	0,715
20	54,0	39,2	0,725
30	75	55	0,732
40	92,05	66,55	0,722
50	96	70	0,730
60	97,80	70,45	0,721
70	94	71	0,755
80	83,50	69,35	0,831
90	60,0	54,5	0,910
100	26,0	26,0	1,000

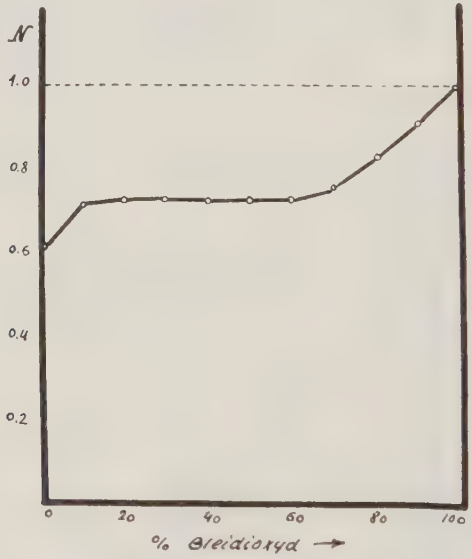


Fig. 20.

5. Das System Kupfer(2)oxyd — Graphit — amorphe Kohle.

Der Braunstein hat, wie im vorigen Kapitel erwähnt wird, einen bestimmten Sauerstoffdruck; er zerfällt höchstens bis zum niederen Oxyd MnO, das seinerseits gegenüber Zink in neutraler oder alkalischer Lösung absolut keine elektromotorische Betätigung zeigt, und den inneren Widerstand der Kette oft stark vergrössert. Bleidioxyd besitzt ebenfalls einen gewissen Sauerstoffdruck d. h. es ist bestrebt vom vierwertigen in den zweiwertigen Zustand überzugehen.

Das zweiwertige Bleiion ist allerdings in der alkalischen Lösung nur in sehr geringem Masse vorhanden, es kann sich aber gegenüber dem Zink nach Art eines Danielelements elektromotorisch betätigen, indem es zum Metall reduziert wird.

Um nun noch ein Beispiel einer Substanz zu haben, die bei gewöhnlicher Temperatur keinen speziellen positiven Sauerstoffdruck (im Sinne der Abnahme der Wertigkeit von einer höheren auf eine niedere Stufe) aufweist, wurde als dritter Depolarisator Kupfer-(2)Oxyd gewählt. Da das Kupferoxyd mit Ammoniumchlorid sich zu komplexen löslichen Kupfersalzen umsetzt, wurde auch hier Natronlauge als Elektrolyt genommen, weil das schwarze Kupferoxyd darin praktisch unlöslich ist.

Die Anordnung und Konstruktion der Elemente blieb genau gleich wie bei Gruppe 4. Anstatt 12 g Mischung, wurden nur 10 g genommen.

Sobald die Klemmenspannung auf 0,32 Volt (EK auf zirka 0,60 Volt) gesunken war, wurde der Versuch jeweils abgebrochen.

Für die Versuchseinteilung gilt dasselbe Diagramm wie bei Bleidioxyd.

Material: technisches schwarzes Kupferoxyd (Bohny, Basel); Kunstgraphit (CeCe AG. 30) und Kohle (CeCe E. A. P. 200).

Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Tabelle 18.

Mischung Cu O	Graphit	Kohle	In 10 g Mischung g Cu O	EK Volt	Coulom. g Cu	Ausbeute theor.	prakt.	Nutzeffekt %
20	—	80	2	1,60	0,922	80,4	46,10	57,3
20	20	60	2	1,50	0,905	80,4	45,25	56,2
20	40	40	2	1,46	0,860	80,4	43,00	53,5
20	60	20	2	1,40	0,791	80,4	39,55	49,1
20	80	—	2	1,38	0,612	80,4	30,60	38,1
40	—	60	4	1.50	1,384	161	69,20	43,0
40	20	40	4	1,50	1,642	161	82,10	51,0
40	40	20	4	1,47	1,590	161	79,50	49,4
40	60	—	4	1,41	1,512	161	75,6	47,0
60	—	40	6	1,51	1,551	241	77,55	32,12
60	20	20	6	1,50	1,754	241	87,70	36,4
60	40	—	6	1,42	1,715	241	85,75	35,6

Mischung Cu O	Graphit	Kohle	In 10 g Mischung g Cu O	EK Volt	Coulom. g Cu	Ausbeute theor.	Ausbeute prakt.	Nutzeffekt %
80	—	20	8	1,46	1,223	322	61,15	19,0
80	20	—	8	1,47	1,683	322	84,15	26,1
100	—	—	10	1,40	sofort Absinken der Spannung 0,15 Volt, I = 0,2 Ampères.			

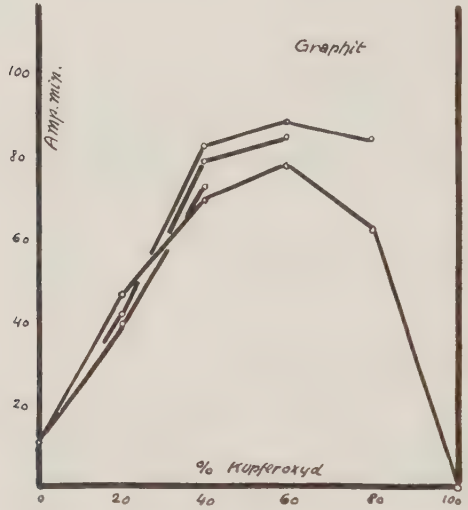


Fig. 21.

Wenn man diese Figur mit den entsprechenden Bildern der Braunstein- und Bleidioxyd-Elemente vergleicht, erkennt man sofort, dass der Kurvenverlauf ähnlich, die Beziehungen aber zwischen den Kurven selbst sehr verschieden von jenen sind. Bei den Braunstein- und Bleisuperoxyd-Kurven nahm das Maximum der Stromausbeuten mit zunehmendem Graphitgehalt regelmässig ab, bei Kupferoxyd als Depolarisator aber nimmt es zuerst von 0% Graphit an aufwärts zu, erreicht für zirka 60% Kupferoxyd und 30% Graphit ein Maximum und nimmt für grösseren Graphitgehalt wieder ab.

Diese Eigenschaft ist wohl zu verstehen, da der ohmsche Widerstand des Kupferoxyds bedeutend grösser ist als derjenige des Braunsteins und Bleisuperoxyds. Ausserdem besitzt der Graphit eine zirka 15mal grössere Leitfähigkeit als Kohle, weshalb es leicht begreiflich ist, dass trotz der katalytischen Wirkung der Kohle, die auch hier deutlich zu beobachten ist ein gewisser Zusatz von Graphit notwendig wird, um maximale Stromausbeuten zu erreichen.

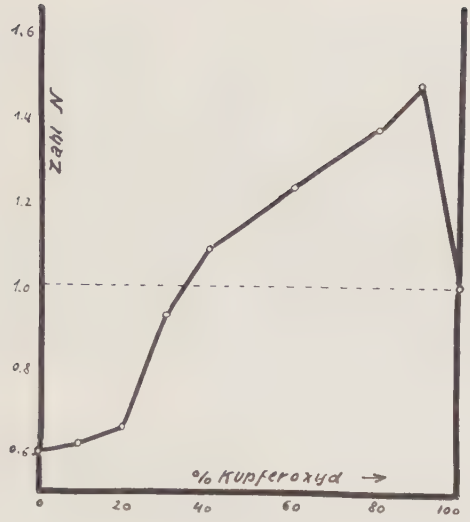


Fig. 23.

Interessant ist die Änderung der oben definierten Verhältniszahl N mit varierendem Oxydgehalt.

Tabelle 19.

Kupferoxyd x %	Ausbeute für (100-x) % Kohle Amp.-Min.	Ausbeute für (100-x) % Graphit Amp.-Min.	N Gr./K.
10	29	18	0,620
20	46 10	30,60	0,662
30	59	55	0,935
40	69,20	75,60	1,090
60	77,55	85,75	1,235
80	61,15	84,15	1,375
90	41	61	1,490
100	—	—	100

Die Zahl N ist bis zu einem Oxydgehalt von 35% kleiner als 1, wird dann mit zunehmendem Oxydgehalt allmählich grösser, erreicht bei zirka 90% Kupferoxyd ein Maximum (N = 1,50) und strebt dann rasch gegen den Wert 1 für 100% Oxyd.

Wir haben also für 35% Kupferoxyd einen Punkt, wo sowohl die Kohle als auch der Graphit genau die gleiche Stromausbeute ergeben.

6. Lösliche Depolarisatoren mit Kohle und Graphit.

Anschliessend an die Untersuchungen der Stromausbeuten von Elementen mit Kohle- und Graphitableitungen in Kombination mit Braunstein, Bleidioxyd oder Kupfer(2)oxyd soll noch gezeigt werden, dass auch gewisse lösliche Depolarisatoren ähnliche Effekte aufweisen wie die schwerlöslichen, oben beschriebenen. Und zwar wurden verschiedene sauerstoffreiche Salze wie Kaliumpermanganat, Natriumchlorat, Natriumbichromat und Ammoniumpersulfat und ein Salz mit hochwertigem Metallion, das leicht in eine niedere Wertigkeitstufe übergeht, gewählt. Alle Versuche wurden in neutraler resp. schwach saurer Lösung (Ammonchlorid als Elektrolyt) ausgeführt.

An der Kombination $Zn/FeCl_3$-lösg./$\frac{\text{Kohle}}{(\text{Graphit})}$ wurde schon früher festgestellt, dass mittels Kohleelektroden — ähnlich dem oben beschriebenen Resultat an der stark sauren Bunsenkette — bei genau gleichen übrigen Bedingungen eine grössere maximale Stromdichte erzielt werden kann als mit Graphitelektroden; dies spricht dafür, dass die Depolarisation an der Kohle, welche ja an und für sich einen grösseren ohmschen Widerstand besitzt als Graphit, eine Beschleunigung erfährt d. h. die in der Zeiteinheit maximal umsetzbare Depolarisatormasse (und entsprechend die maximale Stromdichte) ist an Kohle als Ableitung grösser als an Graphit.

Gleiches wurde bei den oben genannten, löslichen Salzen gefunden. Die Schaltung für diese Versuche ist die schon bekannte, ebenso die gesamte Versuchsanordnung: wieder das Flachelement und der Presshebel. Versuchsdauer bis zum Abfall der Klemmenspannung auf 0,80 Volt. Elektrolyt 12%ige NH_4Cl-Lösung. Jede Mischung bestand aus 6 Teilen Graphit (Kohle), 2 Teilen NH_4Cl und 2 Teilen Depolarisatorsalz (total je 10 g). Ableitungsmaterial CeCe E. A. P. 200 (sog. Elektrodenkopfabfallpulver ungraphitiert) und Ceylon-Naturgraphit.

Tabelle 20.

Anordnung		Coulom. g Cu	Ausbeute theor.	Ausbeute prakt.	EK Volt	Nutzeffekt %
$(NH_4)_2S_2O_8$	Kohle	0,323	28,2	16,15	1,76	57
	Graph.	0,251	28,2	12,55	1,77	44
$NaClO_3$	Kohle	0,327	182	16,35	1,63	9,0
	Graph.	0,014	182	0,70	1,29	0,38

Anordnung		Coulom. g Cu	Ausbeute theor.	Ausbeute prakt.	EK Volt	Nutzeffekt %
$Na_2Cr_2O_7$	Kohle	0,104	32	5,20	1,41	16,0
	Graph.	0,088	32	4,40	1,39	13,8
Cerisulfat	Kohle	0,122	9,04	6,10	1,92	67,4
	Graph.	0,054	9,04	2,70	1,71	29,8

Aus der Tabelle ersieht man, dass in jedem einzelnen Falle die Stromausbeuten mit Kohleableitung grösser sind als mit Graphitableitungen.

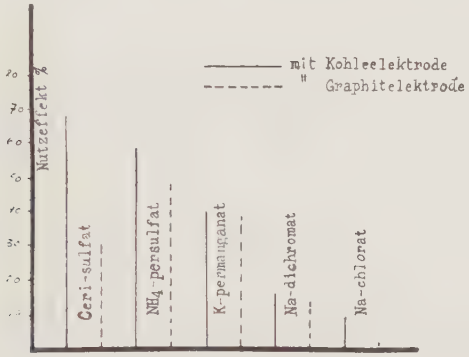


Fig. 23.

Die Differenzen für die Stromausbeuten einerseits und den Nutzeffekten anderseits zwischen den Kohle- und Graphitwerten sind:

	Diff. Stromausbeute	Diff. Nutzeffekt
NH_4-persulfat . . .	3,60 Amp.-Min.	13 %
Na-chlorat	15,65 „	8,6%
Na-bichromat . . .	0,80 „	2,2%
$Ce^{\cdots\cdot}$-sulfat . . .	3,40 „	37,6%

Die theoretischen Stromausbeuten sind berechnet nach den folgenden Annahmen:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightleftharpoons 2\,NH_4HSO_4 + O \text{ disponibel}$$

1 g Persulfat entspricht 14,1 Amp.-Min.

$$NaClO_3 + 3\,Zn + 3\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Zn(OH)_2 + NaCl$$

1 g Na-chlorat gibt 91 Amp.-Min.

$Na_2Cr_2O_7$ (2 aq.) $\rightleftharpoons$ $Na_2CrO_4 + CrO_3$ / $2\,CrO_3 \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 3\,O$ disp.

1 g Na-bichromat gibt 16 Amp.-Min.

$Ce_2(SO_4)_3$ (8 aq.) $Ce^{\cdots\cdot} \rightleftharpoons Ce^{\cdots} + 1\,O$

1 g Cerisulfat gibt 4,52 Amp.-Min.

Merkwürdigerweise zeigt Kaliumpermanganat keine Unterschiede für Kohle und Graphit. Es bleibt sich vollständig gleich, ob die ableitende Elektrode aus Graphit oder Kohle besteht. Die nächste Tabelle gibt die Werte für die Entladung bei verschiedenen Stromstärken.

Tabelle 21.

	Mischung	In 10 g Mischung g $KMnO_4$	EK Volt	Stromstärke durchschnittl. Amp.	Ausbeute Amp.-Min. theor.	Ausbeute Amp.-Min. prakt.	Coul. g Cu	Nutzeffekt %
I.	6 T. Kohle E. A. P. 200	2	1,76	0,180	61,2	26,6	0,532	43,5
	2 T. $KMnO_4$	2	1,67	1,200	61,2	25,9	0,516	42,3
	2 T. NH_4Cl							
II.	6 T. Graphit AG 30	2	1,70	0,180	61,2	24,1	0,482	39,4
	2 T. $KMnO_4$	2	1,75	1,20	61,2	28,9	0,578	47,1
	2 T. NH_4Cl							

Das gleiche Resultat wurde erhalten mit einem gewöhnlichen Nasselement mit Tondiaphragma nach dem Schema:

Zn/Hg	NH_4Cl-Lösung	$KMnO_4$-Lösung mit H_2SO_4 angesäuert	Kohle (Graphit)

Elektrolyt: aussen 12%ige NH_4Cl-Lösung

innen 80 ccm einer Lösung von 5 g $KMnO_4$, 8 ccm konz. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser.

Der äussere Widerstand summierte sich aus demjenigen des Amperemeters und dem des Coulometers, war also nahezu Null. Das Element hatte eine Ek. von 2,36 Volt. Die hiezu gehörige Kurve zeigt die maximale Stromstärke als Funktion der Entladedauer. Wahrscheinlich ist für die verschiedenartige Depolarisationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion und in noch höherem Masse die Verschiebung des Gleichgewichtes bei

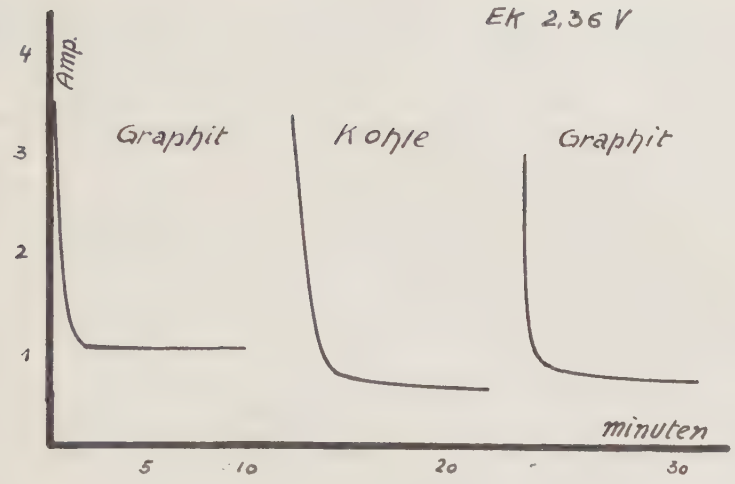


Fig. 24.

Entfernung einer der Reaktionskomponenten von ausschlaggebender Bedeutung. Permanganat zerfällt in der sehr schwach saurer Lösung mit sehr grosser maximaler Geschwindigkeit, so dass ein Katalysator keine merkliche Wirkung mehr ausübt. Persulfat zersetzt sich nicht so rasch, das Gleichgewicht stellt sich träger ein, weshalb hier die Katalyse durch Kohle bemerkbar wird. Das Chlorat ist an und für sich sehr stabil, deshalb auch die geringe Stromausbeute. Natriumbichromat steht mit Natriumchromat und Chromsäureanhydrid im Gleichgewicht, doch ist dasselbe stark einseitig, da die Bildungsgeschwindigkeit des Bichromats aus Chromat und CrO_3 sehr viel grösser ist als seine Zerfallsgeschwindigkeit.

Der Gedanke liegt nahe, nun wirksame und haltbare Elemente anstatt mit festen mit flüssigen Depolarisatoren zu bauen in der Hoffnung, grössere Kapazitäten und günstigere Entladungskurven zu bekommen. Über diese Versuche, die eigentlich nicht mehr zu dem gestellten Thema dieser Arbeit gehören, seien aus Gründen der Priorität hier die wichtigsten Richtlinien wiedergegeben.

Bei der Anwendung eines flüssigen Depolarisators in einer Dauerbatterie wird es zunächst unmöglich sein, den Kathodenraum vom Anodenraum derart durch ein Diaphragma zu trennen, dass keine Diffusion des flüssigen (gelösten) Depolarisators vom Anodenraum zur Kathode stattfindet Ein Diaphragma, das diese Aufgabe restlos erfüllen sollte, wäre ein Widerspruch in sich selbst. Weiterhin ist die depolarisierende Lösung derart zu wählen, dass sie in Berührung mit dem Zink von demselben nicht direkt ohne Stromentnahme reduziert wird.

Es ist klar, dass solche Lösungen oft eine sehr kleine Geschwindigkeit der Sauerstoff liefernden Reaktion ergeben, so dass die Stromlieferung an einer gewöhnlichen Anode mit einer ungenügenden Stromdichte erfolgen würde. Diese

Schwierigkeit kann nur dadurch überwunden werden, dass die Oberfläche der Anode stark vergrössert wird, indem man sie durch ein Kohle-Graphit-Pulvergemisch ersetzt oder überlagert, welches mit der aktiven Lösung getränkt wird. Ausserdem kann ein Depolarisator nur dann wirken, wenn er gleichzeitig Stromleiter ist, ob er nun in fester oder flüssiger (gelöster) Form vorliegt, d. h. nur dann besitzt eine Substanz depolarisierende Eigenschaften, wenn sie selbst als Pol wirken kann oder Teil der Strombahn ist. Das kann nur der Fall sein bei Leitern erster oder zweiter Klasse.

Beim Bau eines Elementes auf diesen Prinzipien muss verhütet werden, dass bei Anwendung von Chromaten das Zink sich mit basischem Zinkchromat überzieht, andere Oxydationsmittel wie Persulfat, Perborat, Hypohalogenite keinen Selbstzerfall erleiden, oder andere wieder wie z. B. Chlorate, Perchlorate in schwach saurer Lösung nicht zu träge reagieren. Jodate entwickeln Jod, welches das Zink angreift, Persulfat bildet Sulfat, welches nicht auskristallisieren darf, wodurch die Leitfähigkeit der aktiven Masse herabgesetzt würde.

Auch die Kombination der löslichen mit gewissen festen, unlöslichen Depolarisatoren ergibt keine wesentlich bessern Ausbeuten. Die Depolarisation setzt sich dann eben einfach aus verschiedenen Reaktionen zusammen, die womöglich noch sehr verschiedenen Potentialen entsprechen, so dass die Entladekurve für jede Reaktion einen speziellen Verlauf mit oft sprunghafter Änderung der Richtung zeigt.

Man erkennt aus all diesen Erwägungen heraus, dass die Konstruktion eines starken und zugleich haltbaren Primärelementes mit löslichen Depolarisatoren eine überaus schwierige Sache ist, wenn man damit die momentan im Handel dargebotenen Systeme erreichen oder überbieten will.

Trotz diesen mannigfachen Schwierigkeiten ist meiner Ansicht nach die Lösung der hier gestellten Probleme nicht unmöglich und bietet einen wertvollen Gegenstand für weitere Untersuchungen.

Schlussfolgerung.

Ein Vergleich der Gruppen 1, 4 und 5 soll die genaue Deutung der Resultate etwas näher beleuchten. Es wurden drei verschiedene Elementsysteme untersucht (nämlich das System Braunstein-Kohle-Graphit, das System Bleisuperoxyd-Kohle-Graphit und das System Kupfer(2)oxyd-Kohle-Graphit); in jedem dieser Oxyd-Kohle-Graphit-Systeme wurden die Ausbeuten und Nutzeffekte für alle in gewissen Abstufungen möglichen Mischungen bestimmt. Die verwendeten Oxyde lassen sich wie folgt unterscheiden:

Oxyd A. (Braunstein) wirkt elektromotorisch durch den disponiblen Sauerstoff.

Oxyd B. (Bleisuperoxyd) disponibler Sauerstoff plus die Daniellsche Wirkung $Pb^{\cdot\cdot}+Zn = Pb+Zn^{\cdot\cdot}$

Oxyd C. (Kupfer(2)oxyd) nur Daniellsche Kette $Cu^{\cdot\cdot}+Zn = Cu+Zn^{\cdot\cdot}$

Jedes der drei Oxyde stellt also den Repräsentanten einer speziellen Gattung dar, selbstverständlich nur in elektromotorischer Beziehung.

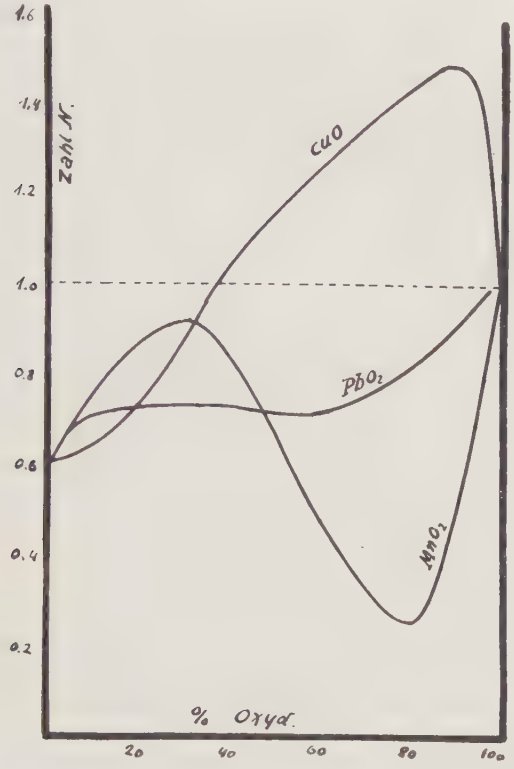


Fig. 25.

Wie oben sei die Zahl N wieder als Verhältnis der Stromausbeuten der Graphitmischungen zu denjenigen der entsprechenden Kohlemischungen definiert. Der Einfachheit halber wurde hier N nur für Gemische mit Kohle oder mit Graphit allein berechnet. (Wenn also der zunehmende Oxydgehalt (x%) auf der Zeichnung von links nach rechts verläuft, nimmt der Kohle- (Graphit-)gehalt (100—x) von links nach rechts zu. Die erhaltenen Kurven sind auf der Figur zusammen eingerechnet.

In erster Linie wichtig ist die Tatsache, dass N für A und B $<$ 1 und für C bei 0—35% Oxyd $<$ 1, bei 35—100% $>$ 1 ist. Die Änderung von N mit dem Oxydgehalt resp. der Differentialquotient dN/dx ist anderseits für die extremen Kurven

A und C sehr gross; bei A wechselt dN/dx zweimal und bei C nur einmal das Vorzeichen. Für B ist dN/dx in bestimmten Grenzen annähernd gleich Null und nimmt von 60% Oxyd an etwas zu; der Quotient bleibt aber positiv.

Es ist überaus interessant, dass die Kurve A, deren Komponente die elektromotorischen Eigenschaften der andern zwei Oxyde enthält, ihre Lage ziemlich genau in der Mitte zwischen den beiden andern Kurven hat. Diese Tatsache spricht dafür, dass die Depolarisation durch Kohle infolge der katalytischen Wirkung derselben beschleunigt wird und dass *die Kohle speziell den disponiblen Sauerstoff einer Substanz zur elektromotorischen Betätigung aktiviert, währenddem sie offenbar die gewöhnliche Reaktion* $X + Y' \rightleftharpoons X' + Y$ *nicht oder in viel geringerem Masse beeinflusst.* Es ist anzunehmen, dass das Kupfer(2)oxyd und das Blei(2)oxyd in dem oben definierten Sinne keinen disponiblen Sauerstoff besitzen, der als solcher depolarisierend zu wirken vermag. Der Vorgang wird vielmehr darauf beruhen, dass diese Oxyde mit Wasser im Gleichgewichte stehen nach:

$$XO + H_2O \rightleftharpoons X(OH)_2 \rightleftharpoons X'' + 2\,OH'.$$

Das zweiwertige Metallion wird durch das negativere Zinkmetall nach Art des Daniellelementes entladen.

Die folgenden Überlegungen sollen andeuten, aus welchem Grunde die Stromausbeuten als Masstab für die Depolarisationsgeschwindigkeit genommen wurde. Je schneller der innere Widerstand einer Kette wächst, umso rascher fällt auch die Arbeitsspannung auf einen bestimmten Wert ab und umso kleiner wird naturgemäss die Stromausbeute. Da jede Zerfallsreaktion ein gewisses Potential und eine bei diversen Bedingungen gegebene Geschwindigkeit besitzt, ist auch der maximal verfügbare Sauerstoff bei einer solchen Reaktion von diesen Bedingungen abhängig. Deshalb wird also auch die maximale Depolarisationsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion abhängen. Ausserdem kann auf Grund der beschriebenen Versuche angenommen werden, dass sich amorphe Kohle als Reaktionsbeschleuniger oder Katalysator betätigt. In welcher Weise genau diese Katalyse selbst vor sich geht, bleibe dahingestellt. F. Foerster (Z. f. El. Chem. *29*, 74 [1923]) nimmt analog dem Verhalten des Platins gegenüber Sauerstoff an, dass auch Kohle bei der Depolarisation in ein Primäroxyd übergeht, indem der Sauerstoff sozusagen chemisch aktiviert wird, wobei das entstandene Primäroxyd dann den aktivierten Sauerstoff

wieder leicht abgibt. Es scheint mir jedoch nichts besonders für diese Annahme zu sprechen, weil ja Graphit diese besondere Eigenschaft der Kohle nicht oder in viel geringerem Masse besitzt. Warum sich an Graphit nicht ebensoleicht ein sogenanntes Primäroxyd bilden sollte, dürfte nicht sehr evident sein. Ausserdem konnten beim Platin Zwischenoxyde festgestellt werden, bei der Kohle aber nicht.

Die Tatsache, dass Kohle auf Grund ihrer besonderen Strukturverhältnisse Gase, Farbstoffe u. a. m. in oft sehr grossen Mengen adsorbieren kann (Graphit zeigt diese Eigenschaft nicht), spricht eher dafür, dass auch ihre katalytische Wirkung in galvanischen Elementen auf rein physikalischen Oberflächenerscheinungen beruht. Der disponible Sauerstoff kann in molekularem Zustande adsorbiert werden, wobei lediglich die Geschwindigkeit der Reaktion $O_2 \rightleftarrows 2\ O$ zur fortwährenden Einstellung des Gleichgewichtes bei Entfernung der einen Komponente vergrössert zu werden braucht. Dies beweist zum Teil der Befund, dass im Gaselement (Luftsauerstoffdepolarisation an poröser Kohle bei gewöhnlicher Temperatur) die Depolarisation vom äussern Druck abhängig ist und dass für dieselbe ein bestimmtes Druckoptimum besteht.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die geschichtliche Entwicklung der Primärelemente zeigt uns, dass die Hauptschwierigkeit bei der Zusammenstellung wirksamer Kombinationen auf der Seite der Anode liegt. Im Gegensatz zur Kathode ist dort neben der chemisch wirksamen Substanz eine Ableitungselektrode nötig, die gleichzeitig gewisse katalytische Aufgaben erfüllen soll. Das Material, welches diesen Bedingungen am besten genügt, ist Kohle und es ist der Gegenstand der folgenden Untersuchung, zu zeigen, welche Rolle die Kohle bei depolarisierenden Vorgängen insbesondere in der Mischung mit Graphit in den Depolarisatormassen spielt.
2. Das System Braunstein-Kohle-Graphit wird untersucht. Es werden alle möglichen Kombinationen dieses Systems stufenweise auf ihre Stromausbeute und ihren Nutzeffekt gegenüber Zink als Lösungselektrode untersucht. Kohle zeigt in jeder von uns angewandten Mischung bessere Resultate als Gra-

phit. Das Maximum der Stromausbeute liegt für die verwendete Kohle- und Graphitart bei zirka 65% Braunstein und 35% Kohle. Der Nutzeffekt steigt mit zunehmendem Kohlegehalt.

3. Die Stromausbeute nimmt wegen der Diaphragmenwirkung der Depolarisatormasse nicht linear mit der Schichtdicke der aktiven Masse zu, sondern wird mit zunehmender Schichtdicke, auf deren Einheit bezogen, kleiner. Tierkohle, Holzkohle und Russ zeigen bedeutend schlechtere Resultate als die galvanische, ungraphitierte Kohle.
4. Für den Typus des Flachelementes gilt: Die Stromausbeute ist eine Funktion des Druckes, mit welchem die aktive Masse zusammengepresst wird; sie besitzt für jede Mischung ein bestimmtes Maximum. Für Graphit bedarf es eines geringeren Druckes als für Kohle, um das Maximum zu erreichen.
5. Das System Bleidioxyd-Kohle-Graphit wird untersucht und ergibt identische Werte zu 1. Das Maximum der Stromausbeute liegt bei zirka 60% Bleisuperoxyd und 40% Kohle. Der Nutzeffekt steigt mit zunehmendem Kohlegehalt.
6. Das System Kupfer(2)oxyd-Kohle-Graphit wird untersucht. Die maximale Stromausbeute liegt bei zirka 60% Kupferoxyd, 20% Kohle und 20% Graphit. Für konstanten Kohlegehalt besteht bei einem jeweils bestimmten Verhältnis Kupferoxyd: Graphit ein Maximum des Nutzeffektes.
7. Lösliche Depolarisatoren mit Kohle und Graphit kombiniert: Salze wie Ammoniumpersulfat, Natriumchlorat, Natriumdichromat und Cerisulfat ergeben deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kohle- und Graphit-Werten. Kaliumpermanganat zeigt merkwürdigerweise keine Differenzen.
8. Es bedeute N das Verhältnis der Stromausbeuten der Graphit- zu denjenigen der entsprechenden Kohlemischungen. Für System 2 und 5 bleibt N unter allen Umständen kleiner als 1, für System 6 ist N zuerst kleiner als 1, erreicht mit zunehmendem Oxydgehalt (bei 35% Oxyd) den Wert 1 und weiter bei zirka 90% ein Maximum. Interessanterweise liegt die Kurve des Bleidioxyds zwischen den beiden andern Kurven. Dadurch ist gezeigt, dass die Kohle bei der Sauerstoffreaktion unerlässlich ist, während bei der Abscheidung nach Daniell als anodischer Vorgang Graphit genügt.

Den Firmen Leclanché S. A. in Yverdon und Le Carbone S. A. in Gennevilliers (Frankreich) danke ich an dieser Stelle speziell für das Material, das sie mir in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt haben.

CURRICULUM VITAE.

Ich, *Max Schenk*, wurde am 2. Juni 1903 in Basel geboren, als Sohn des Johann Emil Schenk, Marchand-Tailleur, und seiner Gattin Clara geb. Duthaler, beide von Basel. Ich besuchte die Primarschule und später das untere und obere Gymnasium in Basel. Im März 1922 bestand ich an dieser Anstalt die Maturitätsprüfung.

Im Sommersemester 1922 wurde ich an der Universität in Basel immatrikuliert.

Das Sommersemester 1923 verbrachte ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin, wo ich immatrikuliert war und Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten *Einstein, Gehrke, Grossmann, Paneth, Schlenk*, und *Erhard Schmidt* besuchte. Praktika waren zu dieser Zeit Ausländern versagt.

Seit Beginn des Wintersemesters 1923/4 war ich wieder in Basel immatrikuliert. Ich arbeitete zuerst im anorganisch-chemischen Praktikum bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und im physikalisch-chemischen Praktikum bei Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli. Im Wintersemester 1924/25 bestand ich das anorganisch- und physikalisch-chemische und im Wintersemester 1925/26 das organisch-chemische Vorexamen. Ein Jahr lang arbeitete ich im organisch-chemischen Praktikum bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe.

Im Wintersemester 1925/26 begann ich meine Dissertation in den Laboratorien der physikalisch-chemischen Anstalt unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli. Ihm danke ich an dieser Stelle speziell für alle seine wohlwollenden Ratschläge. Ebenso danke ich Herrn Privatdozent Dr. A. Schmid für sein freundliches Entgegenkommen.

Während meiner Studienzeit in Basel besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: *A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, Aug. Hagenbach, Mohrmann, Preiswerk, M. Reinhard, H. Rupe, H. Veillon, H. Zickendraht, Bürki* und *A. Schmid*.

Allen Herren danke ich für ihre Anregungen.